



**Добро пожаловать!**

# **Тема 4 Колебательные спектры двухатомных молекул**

*1 Общая характеристика колебательного движения молекул*

*2 Описание колебательных спектров двухатомных молекул в приближении гармонического осциллятора*

*3 Колебательные спектры двухатомной молекулы в приближении ангармонических колебаний*

# 1 Общая характеристика колебательного движения молекул

Колебательное движение молекулы – периодическое изменение взаимного расположения ядер

Колебательные координаты молекулы (в естественной системе) :

- валентные (изменение межъядерных расстояний  $q_i = \rho_i - \rho_{ie}$  ),
- деформационные (изменение валентных углов  $\varphi_i = \alpha_i - \alpha_{ie}$  )

$$P_v = 3N - 6 \quad (\text{для нелинейной молекулы})$$

Число колебательных координат:

$$P_v = 3N - 5 \quad (\text{для линейной молекулы})$$

Каждой колебательной степени свободы (координате) соответствует определённая форма колебания молекулы

## Квантовомеханическое описание

$$\hat{H}_v \Psi_v = E_v \Psi_v (1)$$

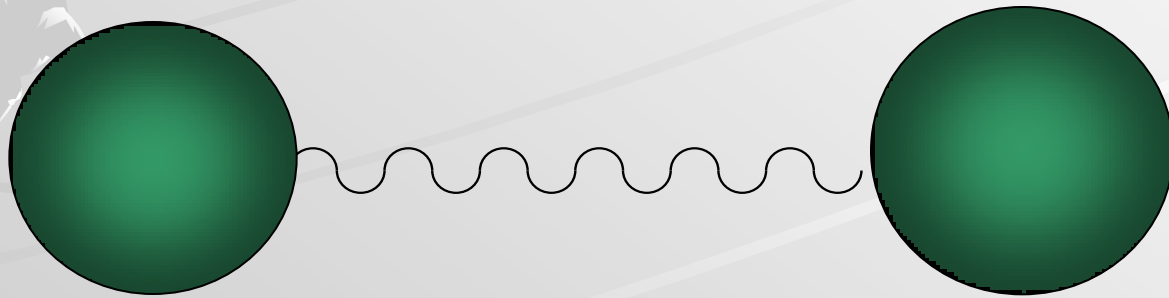
$$\hat{H}_v = \hat{T} + \hat{U} (2)$$

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\Delta_i}{m_i} (3)$$

$$U(q) = \varepsilon_e(\rho) - \varepsilon_e(\rho_e)$$

$q$  - совокупность всех колебательных координат

# Модель линейного гармонического осциллятора





## 2 Описание колебательных спектров двухатомных молекул в приближении гармонического осциллятора

$$P_v = 1 \quad q = \rho - \rho_e \quad \rho = r_1 + r_2$$

В общем случае  $U(q) = U(\rho - \rho_e)$  имеет минимум при  $\rho = \rho_e$ , называемом равновесным межъядерным расстоянием

$$U(\rho) = U(\rho_e) + \left( \frac{dU}{d\rho} \right)_{\rho_e} (\rho - \rho_e) + \frac{1}{2} \left( \frac{d^2U}{d\rho^2} \right)_{\rho_e} (\rho - \rho_e)^2 + \dots (4)$$

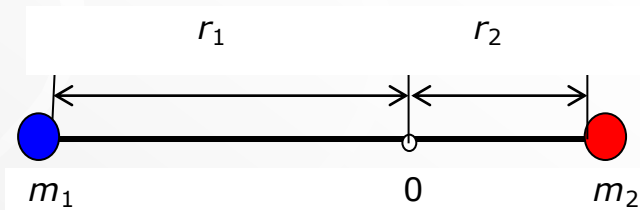
при малых амплитудах колебаний

$$\left( \frac{dU}{d\rho} \right)_{\rho_e} = 0$$

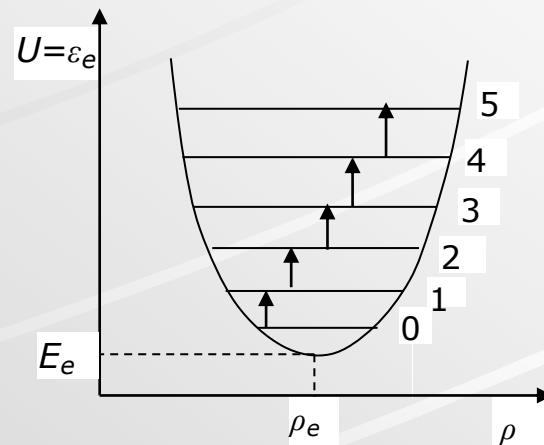
$$(4) \Rightarrow U(q) = U(\rho - \rho_e) = \frac{\kappa(\rho - \rho_e)^2}{2} = \frac{\kappa q^2}{2} (5)$$

$$\kappa = \left( \frac{d^2U}{d\rho^2} \right)_{\rho_e} (6)$$

– силовая постоянная химической связи молекулы



Модель двухатомной молекулы



Потенциальная кривая, уровни энергии и разрешенные переходы в спектре поглощения гармонического осциллятора

В результате решения **уравнения Шредингера (1)**  
с учетом (2),(3),(5) получено для энергии  
колебательного движения

$$E_v = h\nu_o\left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (7) \quad v = 0, 1, 2... - \text{колебательное квантовое число}$$

$$\nu_o = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}} \quad (8) \quad - \text{собственная частота колебания молекулы}$$

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad - \text{приведенная масса молекулы}$$

Из анализа матричного элемента дипольного момента перехода  $v' \leftrightarrow v$

$$\mu_{v,v'} = \int \Psi_v^* e q \Psi_{v'} dq \neq 0$$

**Переход разрешён** при правиле отбора  $\Delta v = v' - v = \pm 1$  (9)

Из (7) и (9) частоты спектральной линии определяется

$$\nu = \frac{E_{v+1} - E_v}{h} = \nu_o \left[ v+1 + \frac{1}{2} - v - \frac{1}{2} \right] = \nu_o$$

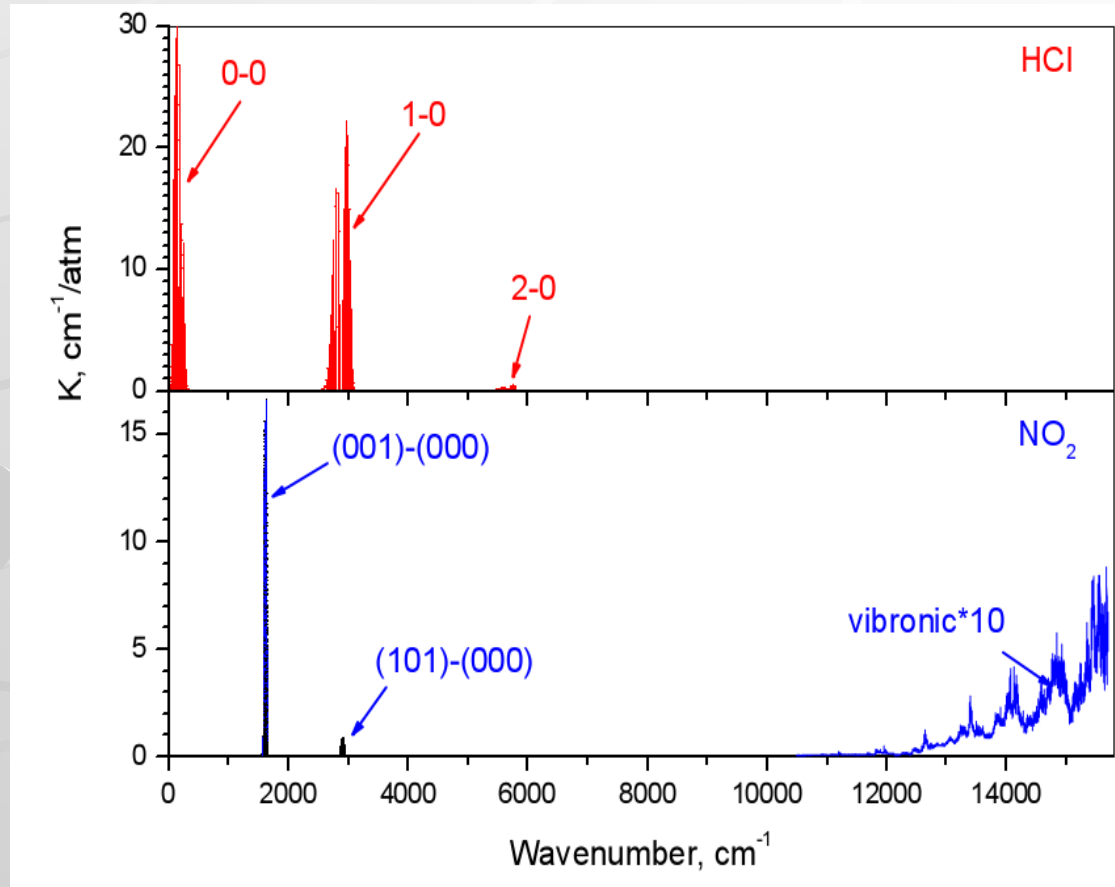
дипольный момент и  $\mu_{v,v'}$  **гомоядерной** молекулы = 0,  
переходы в **ИК** спектре не проявляются

**Невозможно:**

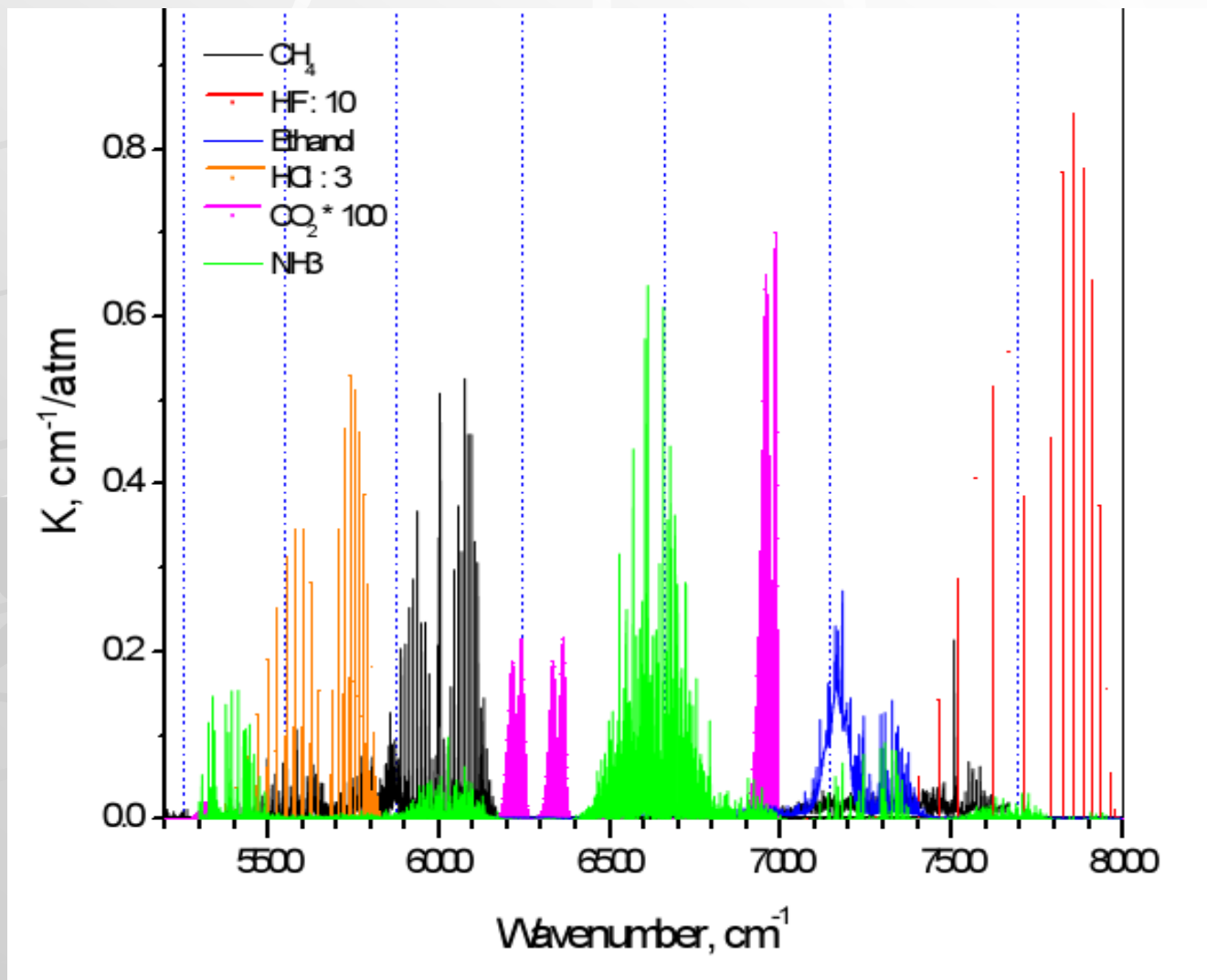
- объяснить диссоциацию молекулы,
- описать колебания при больших амплитудах

### 3 Колебательные спектры двухатомной молекулы в приближении ангармонических колебаний

Реальные колебательные спектры имеют более сложную структуру



Колебательные спектры поглощения в области *первого обертона*





Более общей моделью колебаний является модель **ангармонических колебаний**

$$U = D_e \left[ 1 - e^{-aq} \right]^2 \quad (10) \quad - \text{ формула Морзе}$$

$$a = 2\pi\nu_0 \sqrt{\frac{\mu}{2D_e}}$$

$D_e$  – энергия диссоциации молекулы

Решение (1) с учётом (10)  $E_\nu = h\nu_0 \left( \nu + \frac{1}{2} \right) - h\nu_0 \chi \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (11)$

$\chi \ll 1$  – параметр ангармоничности

Правила отбора  $\Delta\nu = 1, 2, \dots$

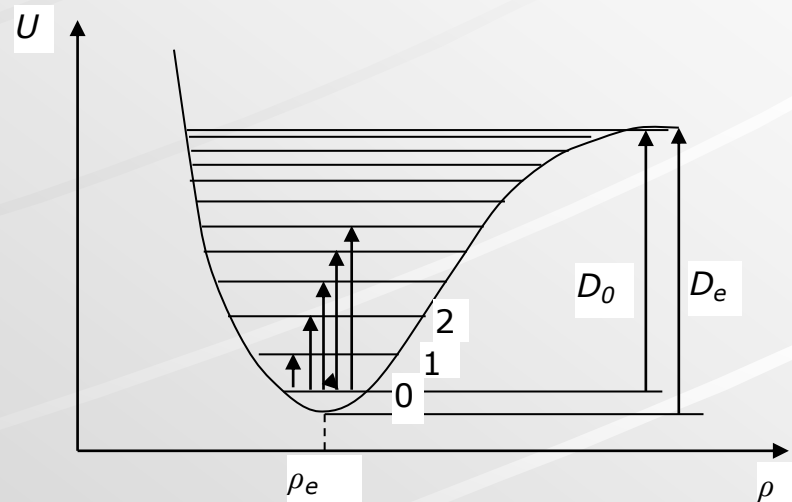
### Спектральные линии

- $\Delta\nu = \pm 1$  – основной тон
- $\Delta\nu = \pm 2$  – первый обертон
- $\Delta\nu = \pm 3$  – второй обертон и т.д.

Обозначим  $\Delta\nu = K$

$$\nu = \frac{E_{\nu+K} - E_\nu}{h} = \nu_0 \left( \nu + K + \frac{1}{2} - \nu - \frac{1}{2} \right) - \nu_0 \chi \left[ \left( \nu + K + \frac{1}{2} \right)^2 - \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 \right] =$$

$$= \nu_0 K \left[ 1 - \chi (K + 2\nu + 1) \right] \quad (12)$$



**Потенциальная кривая, уровни энергии и разрешенные переходы в спектре поглощения ангармонического осциллятора**

**Интенсивность линии** в колебательном спектре пропорциональна:

- вероятности разрешенных колебательных переходов, которая резко падает при увеличении  $\Delta\nu$  ;

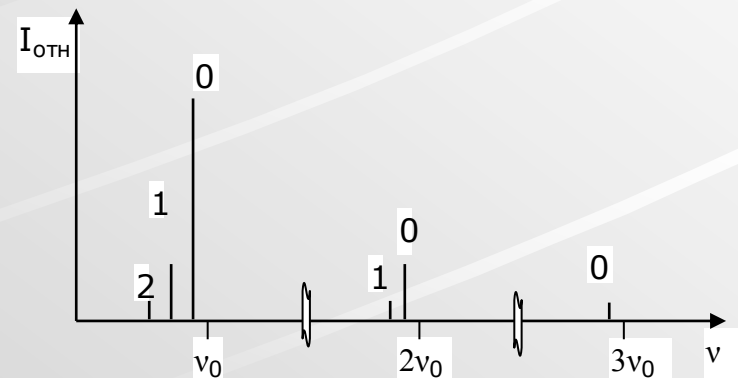
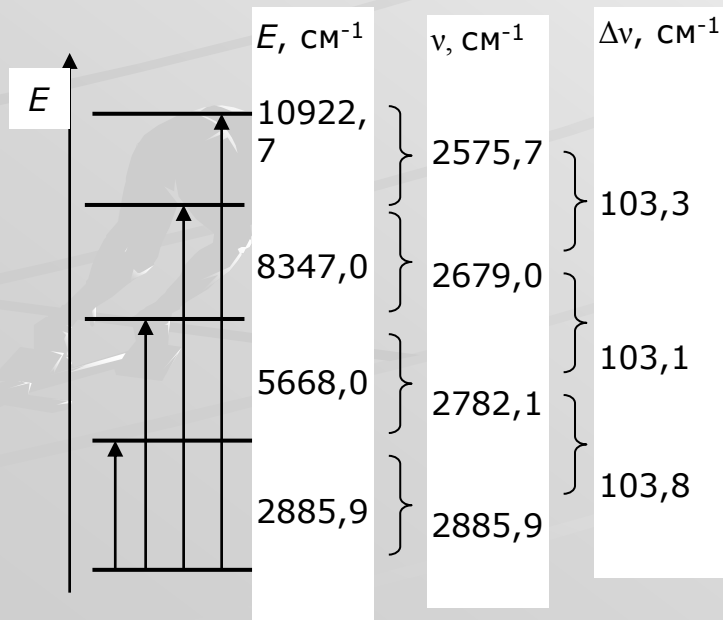
- заселённости колебательных уровней  $N_\nu = N_0 \exp\left(-\frac{E_\nu - E_0}{kT}\right)$

При разности  $E_1 - E_0 \approx 10^3 \text{ см}^{-1}$   $\frac{N_{\nu=1}}{N_{\nu=0}} \approx 0,008$

Линии поглощения, обусловленные переходами с уровней  $\nu \geq 1$ , называются **горячими**

Используя формулу (12):  $\Delta\nu = \nu_{\nu-1,\nu} - \nu_{\nu,\nu+1} = 2\nu_0\chi = const(13)$

Из (13), (14):  $\nu_0 = 2886 \text{ см}^{-1}$   $\chi = 0,0172$



Колебательные уровни молекулы **HCl**

Модельное представление колебательного спектра поглощения двухатомной молекулы в ангармоническом приближении

A close-up photograph of a plant with vibrant green, finely divided, fern-like leaves and several small, five-petaled pink flowers. The flowers have a white center and a delicate pink hue. The background is a soft-focus green, suggesting a dense garden or field. The overall scene is bright and fresh, with natural lighting.

Желаю успехов!