

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ ИНФРАКРАСНЫХ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ ПАРОВ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Н. А. Борисевич и Г. А. Залеская

Для анализа закономерностей образования диффузных инфракрасных полос поглощения паров многоатомных молекул применены статистические методы. Из зависимости контуров этих полос от температуры найдены спектры селективной энергии. Показано, что средняя энергия колебательно возбужденных молекул может значительно отличаться от суммы энергии поглощенного кванта и средней энергии всех молекул в основном колебательном состоянии. По спектрам селективной энергии молекул установлено, что ширины зон уровней, принимающих участие в образовании колебательной полосы в случае тяжелых асимметричных молекул, превышают 1000 см^{-1} . Построены диаграммы комбинирующих состояний. На основании полученных данных сделаны выводы об участии квантованного вращения в образовании исследуемых полос.

Проведенные в последние годы исследования [1-3] показали, что во многих случаях контуры инфракрасных полос поглощения паров многоатомных молекул, как и контуры полос растворов, имеют простую куполообразную форму или слабо выраженные следы вращательных ветвей. С потерей вращательной структуры труднее извлекать информацию, содержащуюся в этих полосах. До сих пор закономерности образования куполообразных полос поглощения сложных молекул, находящихся в парообразном состоянии при давлении в несколько миллиметров ртутного столба, полностью не выяснены.

В настоящем сообщении контуры инфракрасных полос поглощения сложных молекул анализируются с помощью статистических методов, развитых в [4, 5].

В этих работах показано, что из температурной зависимости коэффициента поглощения $K(\nu)$ можно определить разность $\Delta E'$ между средней колебательно-вращательной энергией $\bar{E}'$ молекул, поглощающих излучение частоты ν , и средней энергией всех молекул, находящихся в основном колебательном состоянии $\bar{E}$. Связь между температурным изменением $K(\nu)$ и величиной $\Delta E'$, названной селективной энергией, выражается следующим соотношением:

$$\frac{\partial}{\partial \frac{1}{kT}} \ln K(\nu) = \bar{E}' - \bar{E} = \Delta E'. \quad (1)$$

Для всех изученных полос поглощения паров многоатомных молекул [1-3] наблюдалась характерная зависимость контура от температуры. С повышением температуры происходит уширение полос и незначительное понижение интенсивности в максимуме. Как правило, полосы уширяются асимметрично в низкочастотную сторону. Часто наблюдается низкочастотный сдвиг максимума. Чтобы исключить индуцированное испускание и поглощение с высоких колебательных уровней, которое может быть значительным для инфракрасных полос, изучались температурные зависимости полос и рассчитывались по формуле (1) кривые селективной энер-

гии для высокочастотных валентных колебаний CH- , NH- , C=O- групп различных многоатомных молекул. На рис. 1 для примера приведена полоса поглощения обертона валентного колебания C=O- группы паров бензофенона при различных температурах.

Типичные для диффузных полос поглощения спектры селективной энергии изображены на рис. 2, где приведены зависимости $\Delta E'(\nu)$ обертона валентного колебания C=O- группы бензофенона и валентного колебания NH- группы дифениламина. Нулевые значения селективной энергии соответствуют частотам, для которых средняя энергия поглощающих молекул равна средней энергии всех находящихся в основном состоянии молекул. При этом энергия возбужденных молекул возрастает только на величину поглощенного кванта. На крыльях полосы $\Delta E' > 0$ и, следовательно, низкочастотный и высокочастотный края спектра образуются преимущественно за счет поглощения квантов излучения молекулами, имеющими вращательную энергию больше средней $\bar{E}$ («горячие» молекулы). За область максимума полосы поглощения ответственны «холодные» молекулы. Селективная энергия в пределах изученных полос поглощения бензофенона и дифениламина изменяется на 1500 и 1200 см^{-1} соответственно. Таким образом, средняя энергия, приобретаемая ансамблем молекул в процессе колебательного возбуждения, значительно отличается от энергии поглощенного кванта.

Примером структурного спектра селективной энергии служит кривая $\Delta E'(\nu)$ для валентного колебания CH- группы бромформа, в полосе поглощения которого четко выражены вращательные ветви (рис. 3). Низкочастотный и высокочастотный края полосы, как и в случае сплошных полос, образованы поглощением «горячих» молекул, что соответствует переходам с уровней с высокими J по закону $\Delta J = +1$ с высокочастотной стороны и $\Delta J = -1$ с низкочастотной. Селективная энергия $\Delta E'$ уменьшается к центру полосы, когда в поглощении участвуют молекулы, находящиеся на уровнях с меньшими J . Максимумы P -, Q -, R -ветвей по частоте близки к минимумам кривой селективной энергии.

По спектрам селективной энергии можно судить о ширине зоны уровней энергии, участвующих в образовании полосы поглощения. Очевидно, что эта зона будет не меньше, чем изменение $\Delta E'$ в пределах полосы поглощения. В случае CH- колебания бромформа $\Delta E'$ изменяется на 1500 см^{-1} . Это соответствует приблизительно 200 заселенным J и довольно хорошо совпадает со значением, полученным из функции распределения симметричного волчка для температуры 473° К . Подобные спектры селективной энергии наблюдались для валентного колебания полос CH- групп трихлорэтилена, хлорбензола и нафталина. В формировании узких сплошных полос поглощения с полуширинами от 10 до 40 см^{-1} при изученных температурах принимают участие также широкие зоны уровней, превышающие 1000 см^{-1} .

Приведенные спектры селективной энергии являются усредненными в исследованном интервале температур. Согласно (1), $\Delta E'(\nu)$ может зависеть от температуры. Исследование зависимости нескольких спектров селективной энергии от температуры показало, что для простых изолированных полос эта зависимость меньше, чем у перекрывающихся полос и полос, имеющих вращательные ветви. Зависимость от температуры спектра селективной энергии валентного колебания NH- группы дифениламина иллюстрируется рис. 2, б. В области минимума кривой селективной энергии зависимость отсутствует, а на крыльях полос наблюдается рост $\Delta E'$ при повышении температуры.

Для понимания закономерностей формирования колебательных полос, имеющих простой контур, представляет интерес определение частоты колебательного перехода ν_0 и ее положения в полосе поглощения. Естественно предположить, что ν_0 будет близка к той частоте, которую поглощают наиболее «холодные» молекулы, т. е. к частоте минимума кривой селективной энергии. В таблице сопоставлены частоты максимумов ν_{max} полос

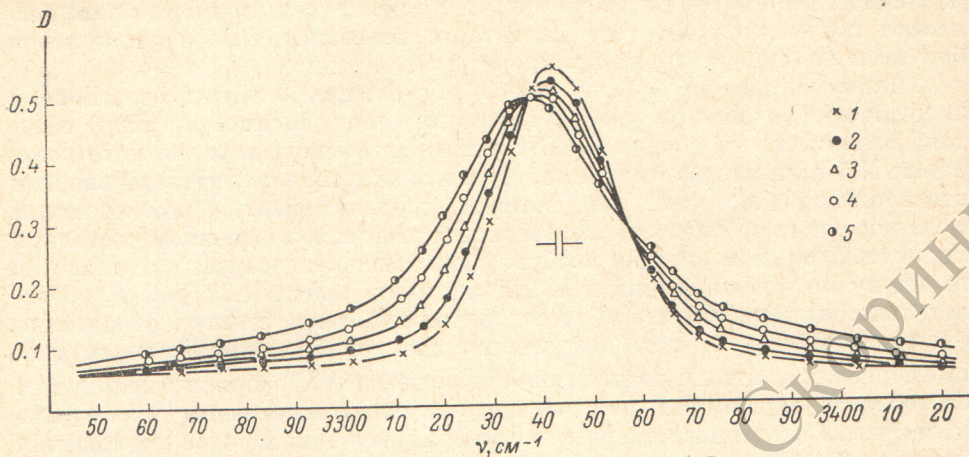


Рис. 1. Полоса поглощения обертона валентного колебания группы C=O паров бензофенона при различных температурах.

1 — 533, 2 — 573, 3 — 623, 4 — 673, 5 — 723° К.

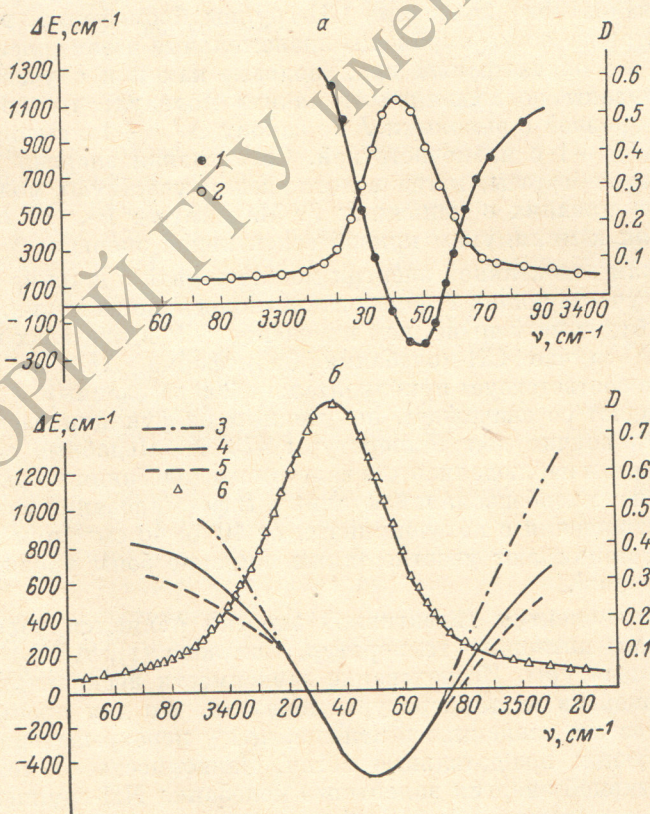


Рис. 2.

а — спектр селективной энергии (1) и спектр поглощения (2) обертона валентного колебания группы C=O бензофенона ($T=533^{\circ}\text{K}$); б — спектры селективной энергии валентного колебания группы NH дифениламина при различных температурах 3 — 723, 4 — 600, 5 — 473° К; 6 — полоса поглощения ($T=473^{\circ}\text{K}$).

поглощения при самых низких температурах опыта и частоты минимумов $\nu_{\min}$ кривых селективной энергии. Для большинства колебаний минимум кривых $\Delta E'(\nu)$ расположен на высокочастотном крыле полосы поглощения вблизи ее максимума.

Если известны значения $\Delta E'$ то по методу, предложенному в [6], можно построить диаграмму состояний в среднем комбинирующих при поглощении излучения частоты ν . Средние энергии комбинирующих основного и возбужденного состояний, обозначенные $\bar{E}'$ и $\bar{E}''$ соответственно, можно найти по спектрам селективной энергии с точностью до средней энергии всех молекул в основном состоянии $\bar{E}$ из соотношений

$$\bar{E}' - \bar{E} = \Delta E', \quad (2)$$

$$\bar{E}'' - \bar{E} + h\nu_0 = \Delta E' + h\nu. \quad (3)$$

На рис. 4 приведена кривая комбинирующих состояний для обертона валентного колебания C=O-группы бензофенона. Аналогичные кривые получены для других исследованных колебаний, которым соответствуют куполообразные полосы поглощения. Рост средней энергии исходного состояния сопровождается ростом средней энергии конечных состояний вдоль всей полосы. Переходы происходят между близкими по энергии уровнями нижнего и верхнего состояний. Если предположить, что эти переходы ограничиваются законами квантованного вращения, то ширина кривой комбинирующих состояний будет зависеть от величины вращатель-

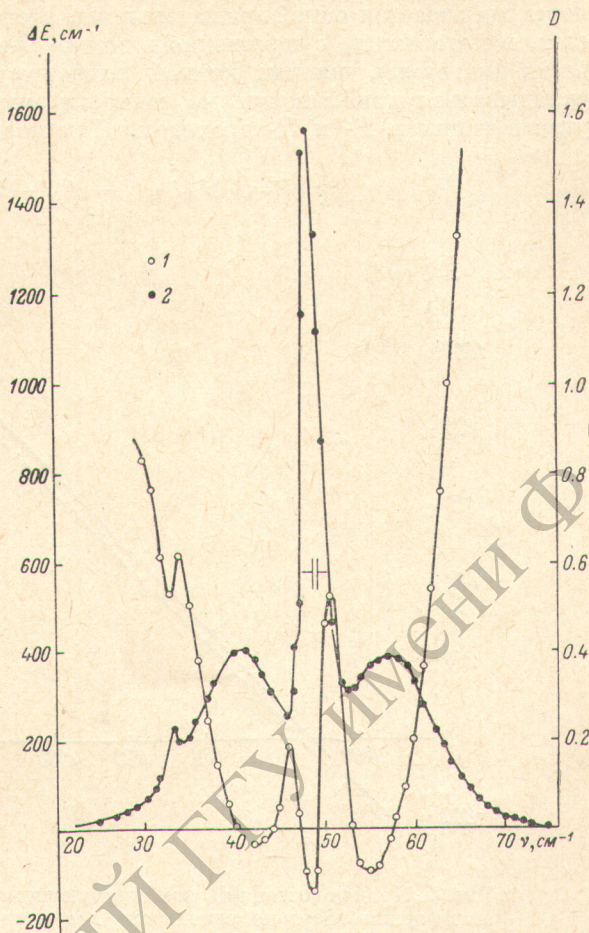


Рис. 3. Спектр селективной энергии (1) и спектр поглощения (2) валентного колебания группы СН бромформа ($T=473^\circ \text{K}$).

Частоты минимума спектра селективной энергии $\nu_{\min}$ и максимума полосы поглощения $\nu_{\max}$

Вещество	Колебание	$\nu_{\min}$	$\nu_{\max}$
Ацетофенон	$\nu \text{C}=\text{O}$	1715	1709
	$2\nu \text{C}=\text{O}$	3400	3394
Бензофенон	$2\nu \text{C}=\text{O}$	3349	3343
Циклогексанон	$\nu \text{C}=\text{O}$	1745	1737
	$2\nu \text{C}=\text{O}$	3459	3452
Фталимид	νNH	3481	3473
Дифениламин	νNH	3450	3438
Бромформ	$\delta \nu \text{HCBr}$	1154	1154

ной постоянной B . Наиболее простой вид эта зависимость должна иметь для параллельных и квазипараллельных полос, для которых частота перехода задается одной вращательной постоянной. В этом случае для частот, в которых не существенно влияние Q -ветви (высокоэнергетическая часть диаграмм), ширина кривой комбинирующих состояний ΔF будет складываться приблизительно из разности энергий вращательных уровней, участвующих в P - и R -переходах. Для переходов с $\Delta J = +1$ получаем

$$\frac{1}{2} \Delta F = B [J(J+1) - J(J-1)] = 2BJ. \quad (4)$$

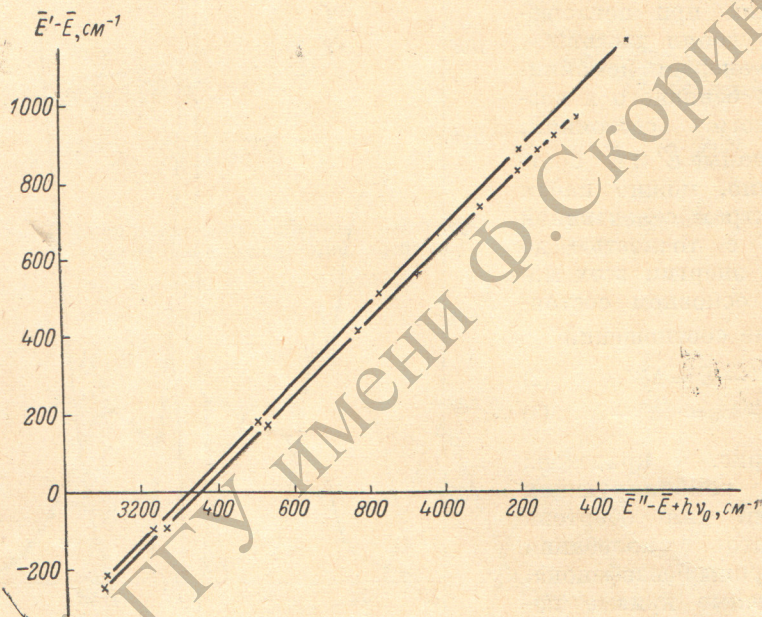


Рис. 4. Кривая состояний, комбинирующих при образовании полосы поглощения обертона валентного колебания группы $\text{C}=\text{O}$ бензофенона.

Если энергию комбинирующих состояний приблизительно представить выражением

$$\Delta E'_J = BJ(J+1) \simeq BJ^2, \quad (5)$$

то из уравнений (4) и (5) получим

$$B = \frac{(\Delta F)^2}{16\Delta E'_J}. \quad (6)$$

По кривой комбинирующих состояний для параллельной полосы бромформа такой расчет дает значение $B = 0.046 \text{ см}^{-1}$ при точно измеренном 0.041 см^{-1} [7]. Вращательные постоянные, определенные из кривых комбинирующих состояний валентного колебания NH -группы фталимида, основного валентного колебания и обертона CO -группы циклогексанона, оказались равными соответственно 0.067 , 0.04 и 0.06 см^{-1} . Рассчитанные B могут быть больше истинных, так как при расчетах не учитывается $\bar{E}$. Изложенный метод не может быть использован для точного определения вращательных постоянных. Однако полученные вращательные постоянные достаточно близки к ожидаемым, что позволяет сделать вывод об участии квантованного вращения в образовании исследуемых полос.

Приведенные данные показывают, что статистический подход к анализу диффузных инфракрасных полос поглощения паров позволяет извлечь дополнительную информацию о сложных молекулах в основном электронном состоянии.

Литература

- [1] Н. А. Борисевич, Г. А. Залеская. Опт. и спектр., 16, 772, 1964.
- [2] Н. А. Борисевич, Г. А. Залеская. ДАН СССР, 12, 687, 1968.
- [3] Г. А. Залеская. Автореф. канд. дисс., Минск, 1969.
- [4] В. А. Толкачев, Н. А. Борисевич. Опт. и спектр., сб. 1, 22, 1963.
- [5] Н. А. Борисевич. Возбужденные состояния сложных молекул в газовой фазе. Минск, 1967.
- [6] В. А. Толкачев. Опт. и спектр., 18, 710, 1965; Изв. АН СССР, сер. физ., 32, 1492, 1968.
- [7] Ч. Таунс, А. Шавлов. Радиоспектроскопия, М., 1959.

Поступило в Редакцию 29 марта 1973.
