Ангармоничность и колебательный спектр. Взаимодействия колебаний

- *Колебательная энергия молекулы в гармоническом приближении*:

$$E_V = h\nu_e\left(V + \frac{1}{2}\right)$$

Колебательная энергия молекулы с учётом ангармоничности :

$$E_V = h\nu_e\left(V + \frac{1}{2}\right) - h\nu_e x_e\left(V + \frac{1}{2}\right)^2$$

или

$$G_V = \nu_e\left(V + \frac{1}{2}\right) - \nu_e x_e\left(V + \frac{1}{2}\right)^2$$

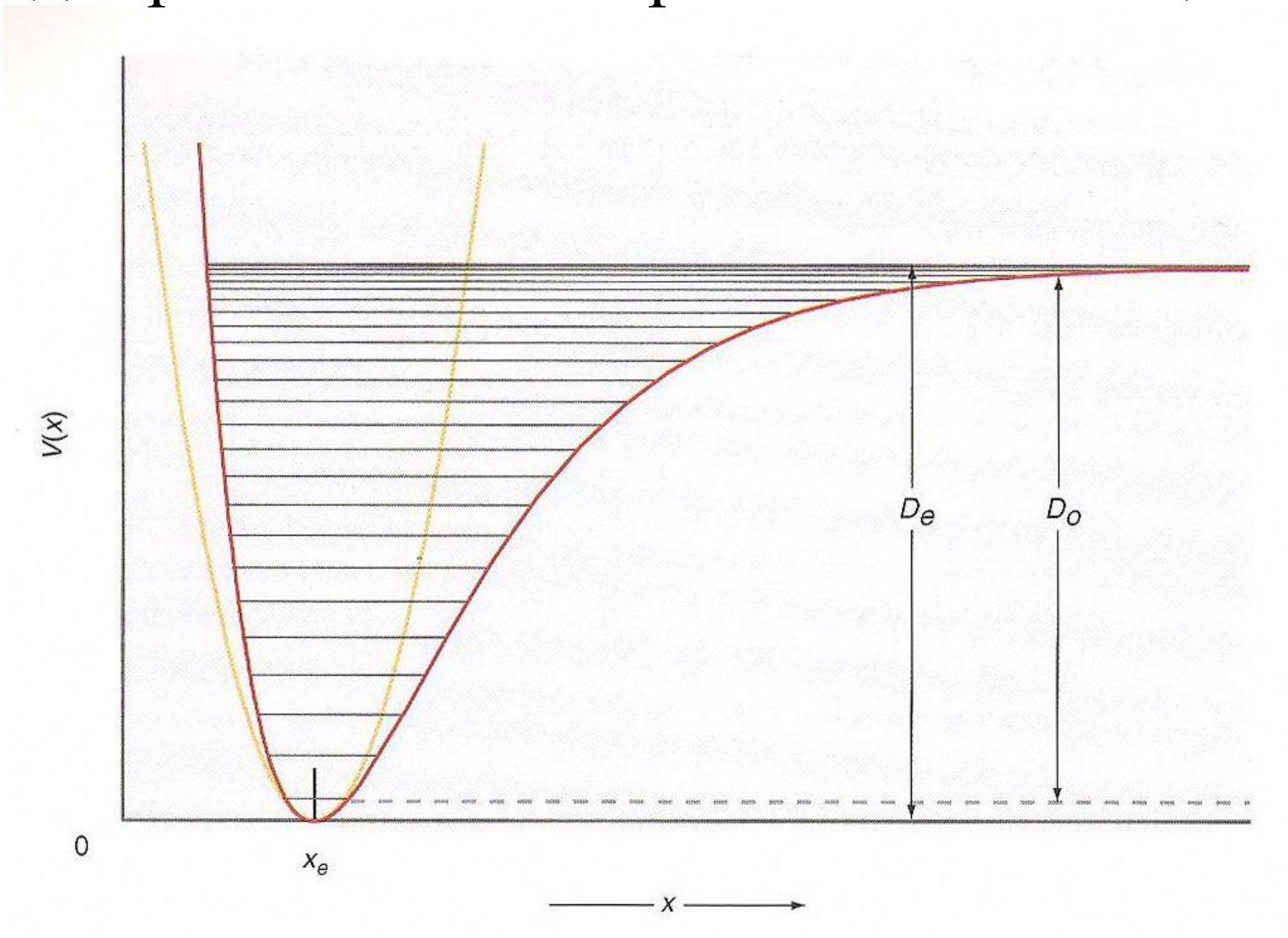
Второе слагаемое справа даёт ангармоническую поправку к энергии.

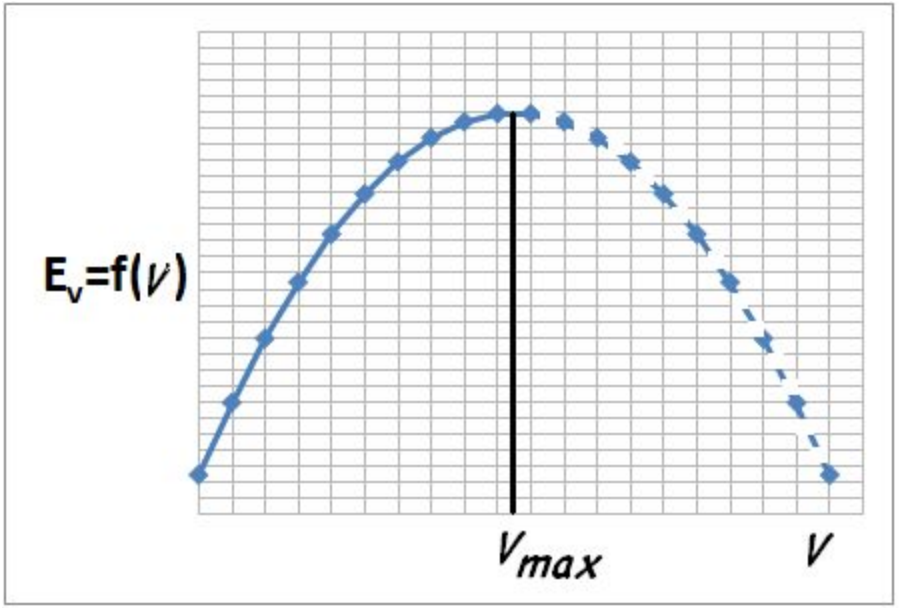
- Силовая постоянная для потенциала Морзе определяется по формуле:

$$k = \left(\frac{d^2U}{dq^2}\right)_{q=q_e}$$

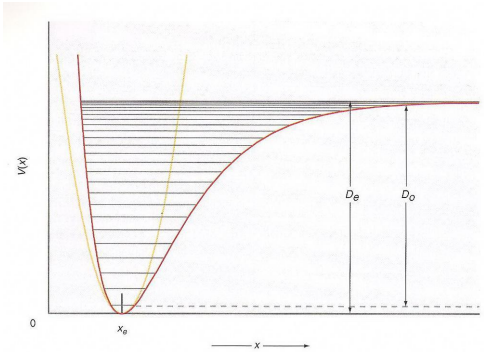
и частота: $$\nu_e = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Вид гармонического и реального потенциалов





$$E_V = h\nu_e\left(V+\frac{1}{2}\right) - h\nu_e x_e\left(V+\frac{1}{2}\right)^2$$

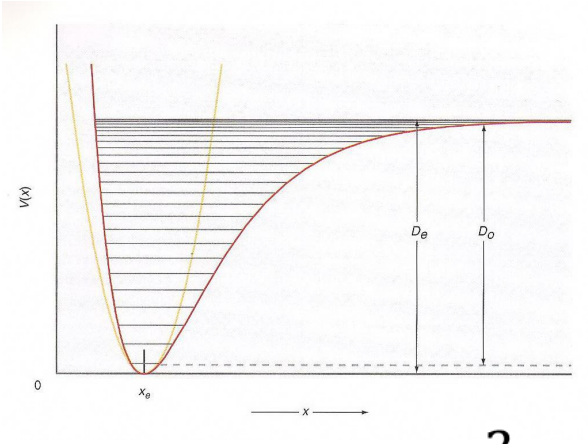


$$\frac{dE}{dV} = h\nu_e - 2h\nu_e x_e\left(V_{\max}+\frac{1}{2}\right) = 0$$

$$\left[\!\left[V_{\max} = \frac{1}{2x_e} - \frac{1}{2}\right]\!\right]$$

Подстановка в уравнение для энергии даёт:

$$E_{\max} = D_e = h\nu_e \cdot \frac{1}{2x_e} - h\nu_e x_e \cdot \frac{1}{4x_e^2} = \frac{h\nu_e}{4x_e}$$



$$E_V = h\nu_e\left(V + \frac{1}{2}\right) - h\nu_e x_e\left(V + \frac{1}{2}\right)^2$$

Математически из этой формулы следует, что E_V уменьшается при $V > V_{max}$. Но физического смысла в этом нет, т.к. в этой области уравнение для E_V уже не имеет смысла.

Пример

Для молекулы $^{1}H^{35}Cl$ полоса поглощения 2991 cm^{-1}.

a. **Рассчитайте силовую постоянную *k*.**
b. **Как изменится частота колебания, если водород заменить на дейтерий? (Силовая постоянная при этом не изменяется).**

Решение

a. Запишем сначала $\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$
b. Выражаем отсюда *k*:

$$k = 4\pi^2 \left(\frac{c}{\lambda}\right)^2 \mu$$

$$= 4\pi^2 (2{,}998 \cdot 10^8 m/s)^2 \left(\frac{2991}{cm} \cdot \frac{100cm}{1m}\right)^2 \times$$

$$\times \frac{1{,}008 \cdot 34{,}969 amu}{35{,}977} \cdot \frac{1{,}661 \cdot 10^{-27} kg}{1 amu} = 516{,}3 N/m$$

В гармоническом приближении $\nu_e = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$

b. $$\frac{\nu_{DCl}}{\nu_{HCl}} = \sqrt{\frac{\mu_{HCl}}{\mu_{DCl}}} = \sqrt{\frac{m_H m_{Cl}}{m_D m_{Cl}} \cdot \frac{(m_D + m_{Cl})}{(m_H + m_{Cl})}} = \sqrt{\frac{1{,}0078}{2{,}0140} \cdot \frac{36{,}983}{35{,}977}} = 0{,}717$$

Частота колебания для *DCl* будет ниже.

Будет ли изотопический сдвиг таким же, если ^{37}Cl заместить на ^{35}Cl?

Высокая чувствительность к изотопическому замещению водорода на дейтерий делает ИК-спектроскопию эффективным способом определения атомов водорода в составе молекул.

Пример

Потенциал Морзе можно использовать для моделирования диссоциации. Молекула $^{1}H^{35}Cl$ может быть описана с помощью этого потенциала с D_e=7,41·10^{-19} *Дж*. Силовая константа *k* для неё равна 516,3 *Н/м* и ν_e=8,97·10^{13} c^{-1}.

Рассчитайте число разрешённых колебательных уровней и энергию связи в молекуле $^{1}H^{35}Cl$.

Ответ: V_{max}=24,4≈24

Решение

D_e, J	k, N/m	ν_e, Hz	x_e	V_{max}	D_0, J
7,41E-19	516,30	8,97E+13	0,020	24	7,11E-19

$$V_{\max} + \frac{1}{2} = \frac{1}{2x_e}$$

$$E_V = h\nu_e\left(V + \frac{1}{2}\right) - h\nu_e x_e\left(V + \frac{1}{2}\right)^2$$

$$D_e = h\nu_e\left(V + \frac{1}{2}\right) - \frac{(h\nu_e)^2}{4D_e}\left(V + \frac{1}{2}\right)^2$$

$$D_0 = \frac{h\nu_e}{2} - \frac{\nu_e x_e}{4}$$

- Для гармонического осциллятора в спектре могут наблюдаться только переходы между соседними колебательными уровнями:

$$\Delta V = \pm 1$$

Если же ангармоничность имеет место, то становятся возможными в спектре и переходы и с

$$\Delta V = \pm 2, \pm 3, \pm 4, \ldots$$

Обертоны и составные частоты

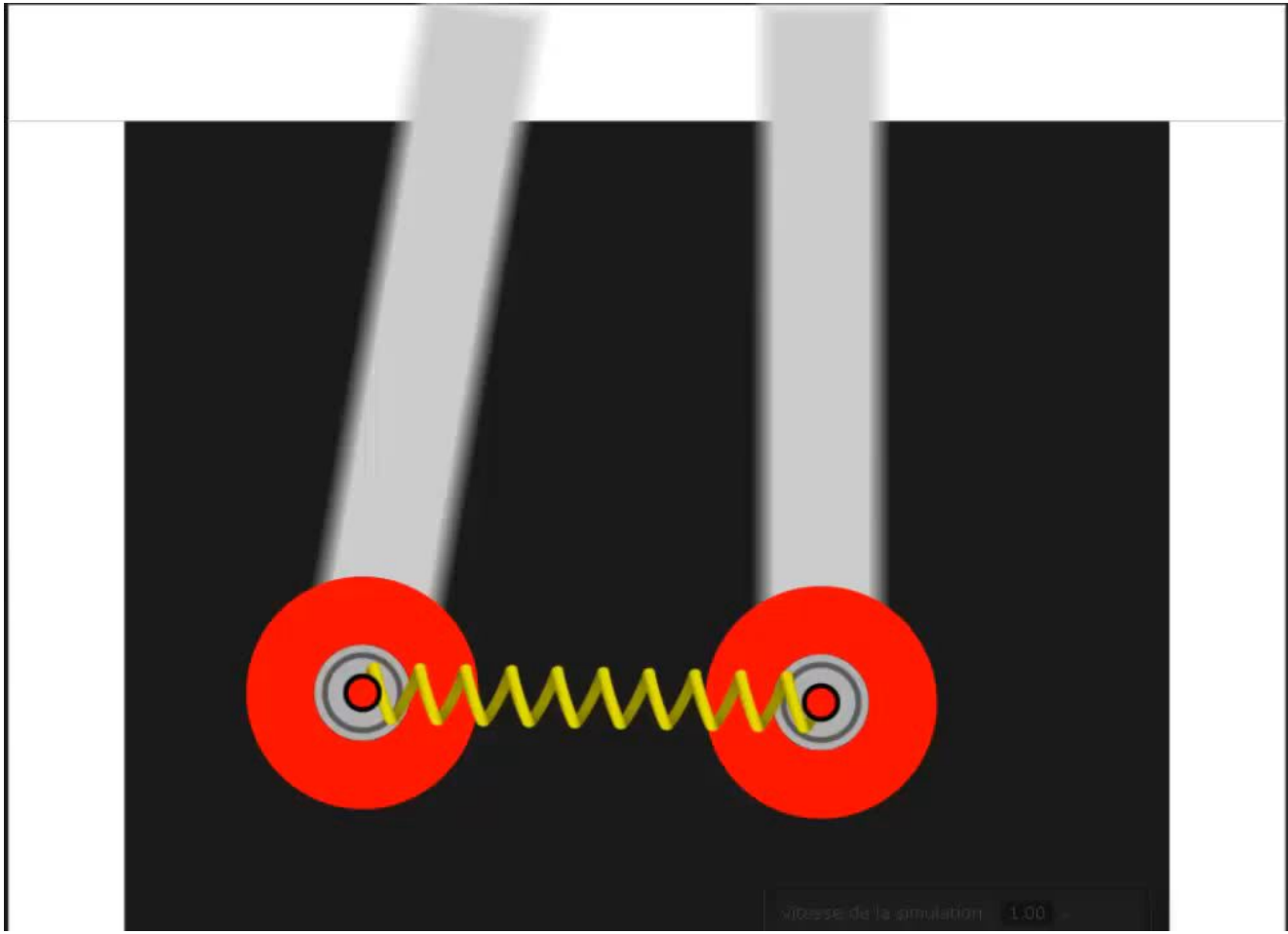
Пусть молекула содержит N атомов, тогда число возможных ***основных*** (***фундаментальных***) колебаний равно $\mathbf{3N - 5}$ – для линейной молекулы и $\mathbf{3N - 6}$ – для нелинейной формы.

Кроме основных колебаний в спектрах наблюдается ряд более слабых полос – *обертонов и составных*.

Под ***обертоном*** понимают полосы с частотами примерно кратными какой-либо основной полосе.

Составные частоты – это полосы, *частота которых равна сумме или разности частот двух различных фундаментальных колебаний*.

Взаимодействие колебаний



We study the behavior of two oscillators that are coupled by a string.

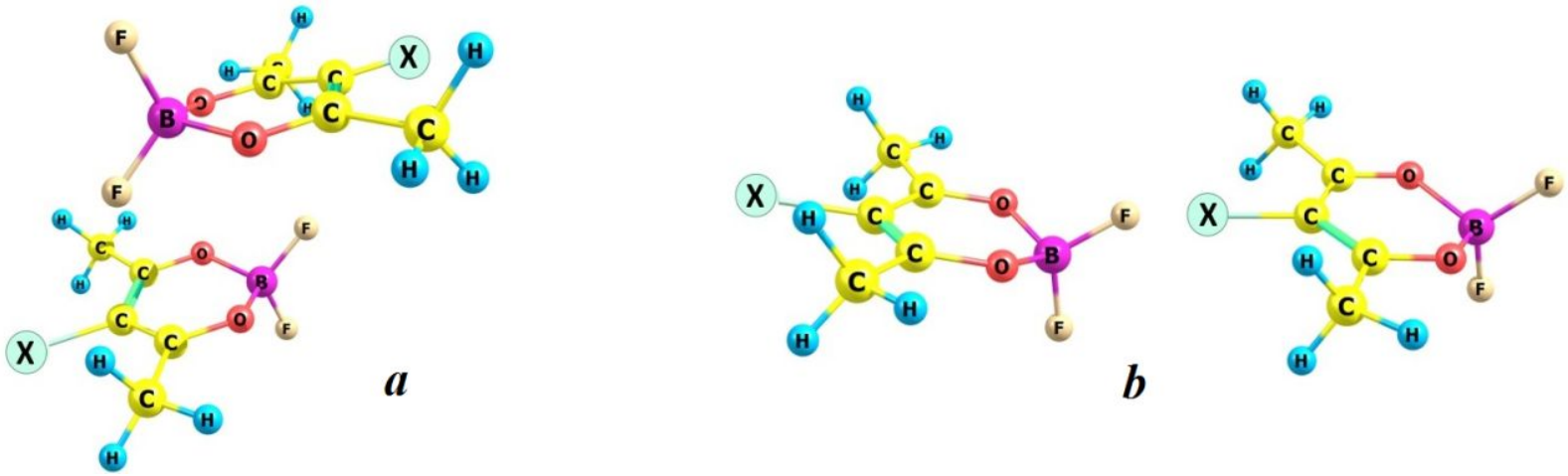
Взаимодействие колебаний в многоатомных молекулах

Пример: комплексы дифторидов бора

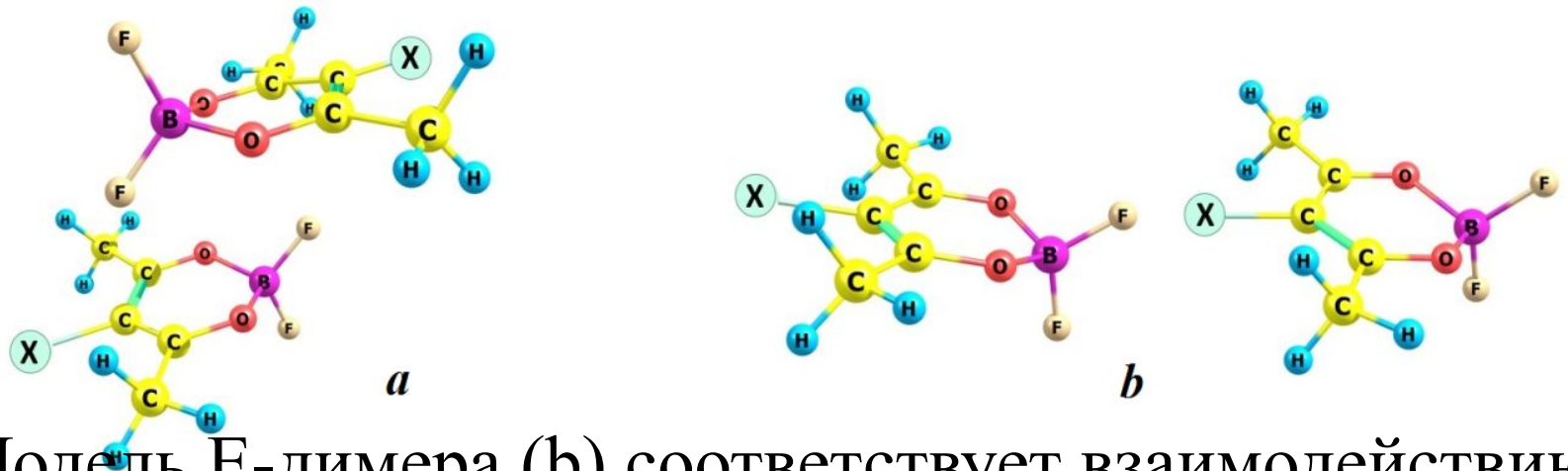
Область νBF_2 .

В этой области отнесение полос можно сделать только на основании расчётов, учитывающих ММВ (т.е. в рамках моделей димеров и тетрамеров)

У комплекса $F_2B(AcAcH)$ группы **BF_2** (через атомы фтора) участвуют в двух типах статических нековалентных взаимодействий, а также в их спектрах обнаружились динамические взаимодействия (резонанс).

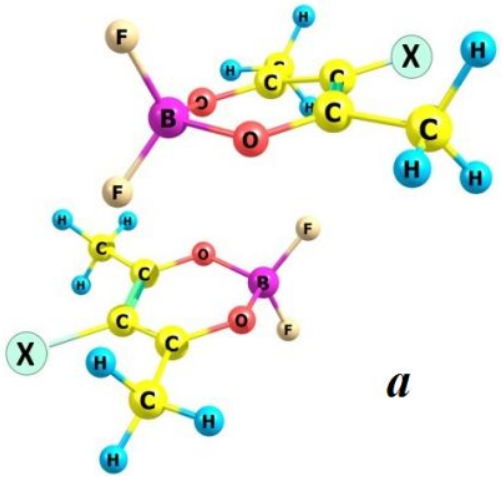


Два типа нековалентных взаимодействий проиллюстрированы на димерах: a – аксиальный (A-димер), b - экваториальный (E-димер).

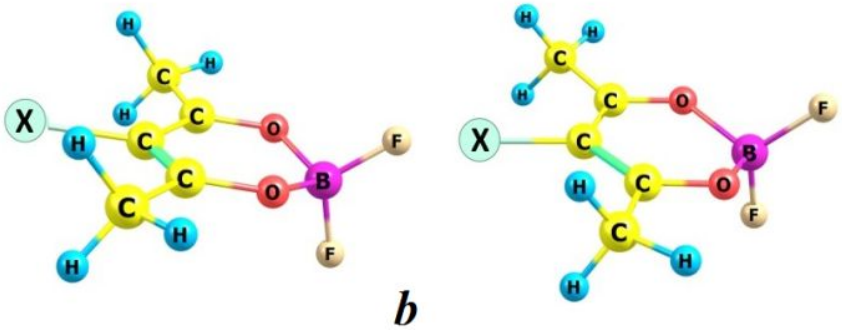


Модель Е-димера (b) соответствует взаимодействию BF…HC_{α}, которое вызывает значительный «красный», т.е. низкочастотный, сдвиг частоты колебания $\boldsymbol{\nu^{11}BF_2}$ (у невзаимодействующей молекулы эта частота составляет **1233 см$^{-1}$**).

Со стороны второй молекулы димера в этом взаимодействии участвует деформационное колебание $\boldsymbol{\delta C_{\alpha}H}$ с исходной частотой изолированной молекулы, равной **1189 см$^{-1}$**.



a



b

В результате нековалентного ММВ частоты валентного и деформационного колебаний понижаются на разные величины, в результате в димере они сближаются к значению около некоторой частоты ν_0. Таким образом, получается два осциллятора с совпадающими собственными частотами, которые, будучи связанными, имеют два совместных колебания: антифазное при 1149 см$^{-1}$ и синфазное при 1174 см$^{-1}$.

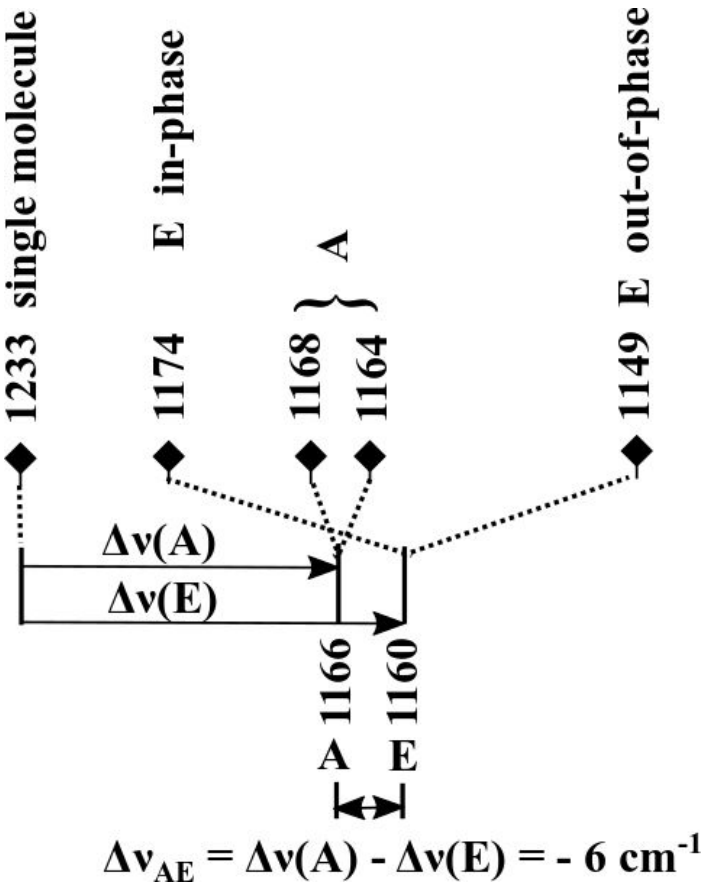
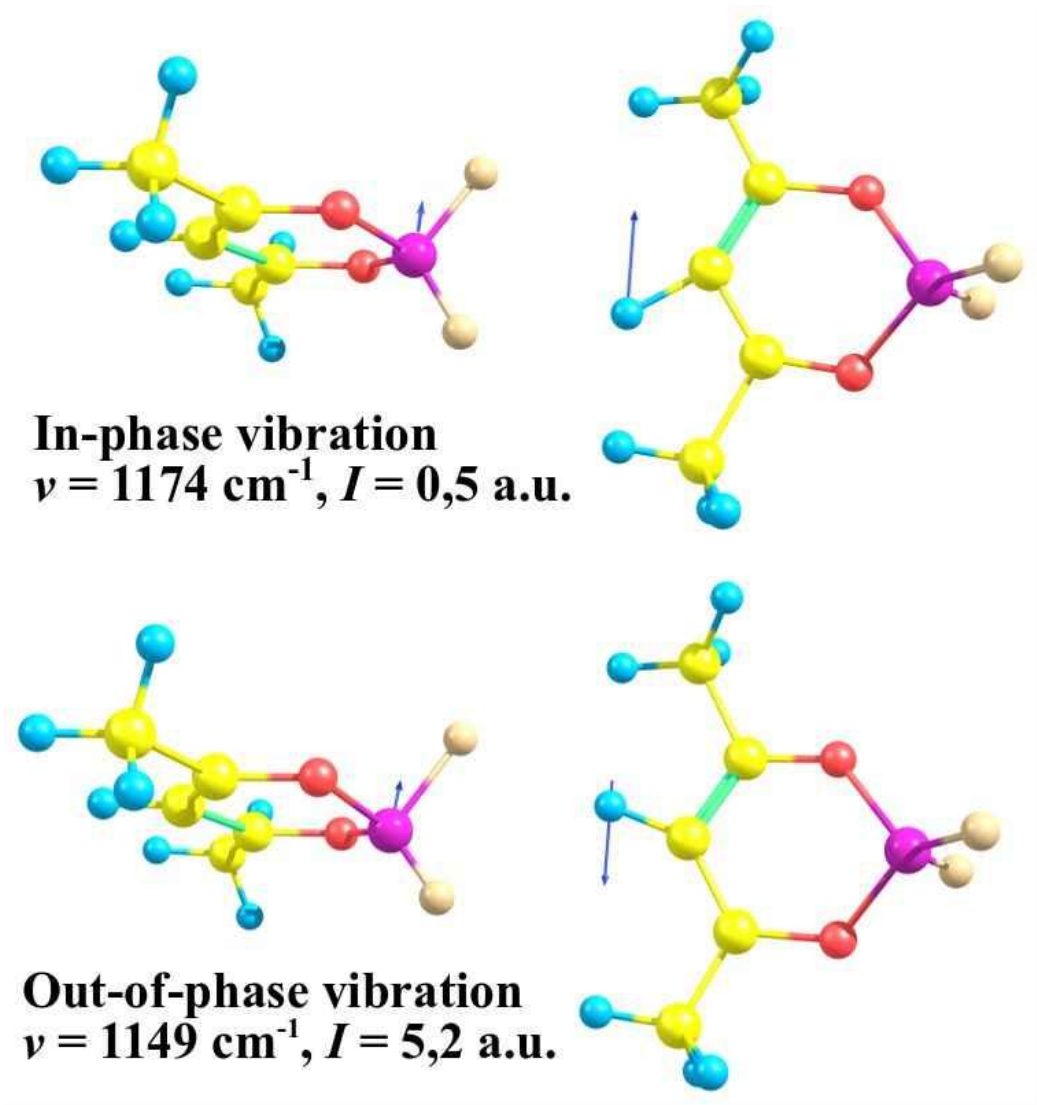


Диаграмма резонансного расщепления в спектре димера в области νBF. Ромбики – рассчитанные частоты. Для димеров частоты центров дублетов показаны вертикальными столбиками. Пунктиры обозначают соответствие между частотами дублетных компонент и их центрами.

- В эксперименте первое (**антифазное**) колебание проявляется при **1149 см$^{-1}$**, а значит, половина расщепления оценивается в $\Delta\nu \approx \frac{1174-1149}{2} = 12{,}5$ (см$^{-1}$). И тогда центр этого резонансного дублета должен располагаться при $\boldsymbol{\nu_{exp}(E) = 1161}$ **см$^{-1}$**.

Отсюда сдвиг полосы, обусловленный нековалентным взаимодействием, составляет примерно 1233 – 1161 = 72 (см$^{-1}$)

Интенсивность полосы синфазного колебания, согласно расчётам, мала, по сравнению с первой полосой, и в эксперименте не наблюдается (интенсивности приведены на следующем слайде).



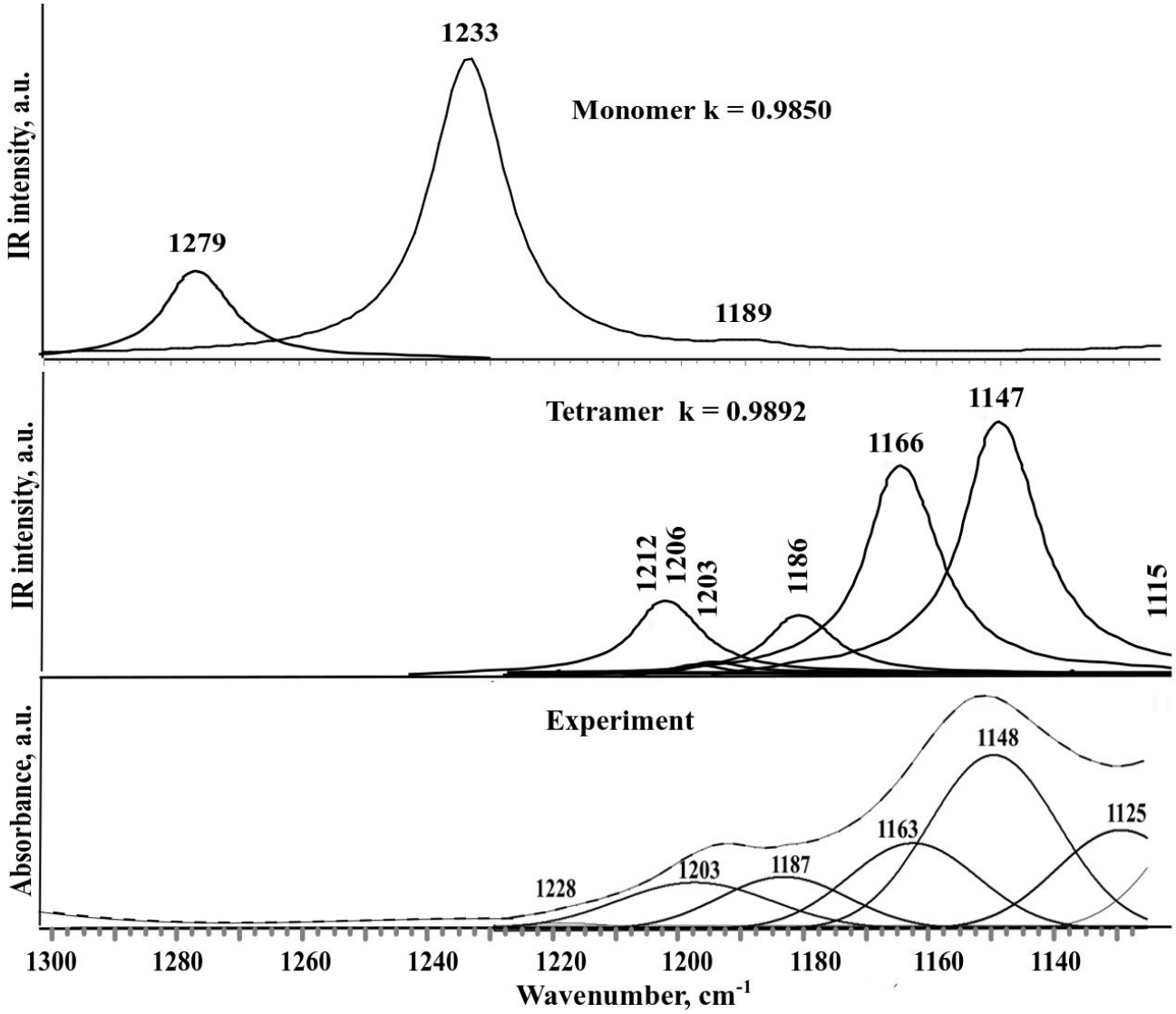
Две резонансные компоненты – результат динамического взаимодействия колебаний νBF_2 и $\delta C_{\alpha}H$ в димере типа E.

Experimental polycrystalline IR wavenumbers and calculated model tetramer IR wavenumbers and intensities for the $F_2B(AcAcH)$ compound in the range of 1230 –1100 cm^{-1} for both boron isotopic forms.

Calculated				Experimental, νBF cm^{-1}
ν^{11}BF, cm^{-1}	I, a.u.	ν^{10}BF, cm^{-1}	0,25 I, a.u.	
		1235*	0.6	
		1233*	3.3	
		1212	2	ov
		1206	0.35	
1204**	0.07			
1203**	0.05	1203	0.5	1203
1196*	0.06	1196*	0.015	
1195*	0.04	1195*	0.013	
1190*	2.2			
		1186	2.4	1187
1188*	12.9			
1166	8.8			1163
1149	10.8			1148

* – omitted outer fragment vibrations
** – weak *in-phase* resonance components
ov - overlapped

Experimental polycrystalline (bottom) IR spectrum, calculated model tetramer (middle) IR spectrum and monomer (top) intensities vs wavenumbers for the $F_2B(AcAcH)$ compound in the range of 1300 –1100 cm^{-1}.



Резонанс Ферми

Резонанс Ферми — сильное взаимодействие между колебательными состояниями, возникающее, если двум колебательным состояниям в гармоническом приближении соответствуют одинаковые или почти одинаковые энергии (если не учитывать взаимное влияние). Явление было впервые объяснено известным итальянским физиком Энри́ко Фе́рми.

Объяснение расщепления симметричной частоты для молекулы CO_2 было дано Ферми в 1931 г., впервые рассмотревшим взаимные возмущения колебательных уровней данного типа.

В *инфракрасном* спектре **CO_2** наблюдаются две очень интенсивные полосы

2349,3 см$^{-1}$

и **667,3 см$^{-1}$**,

соответствующие разрешённым в ИК нечетным основным колебаниям A_{1u} и E_{1u}.

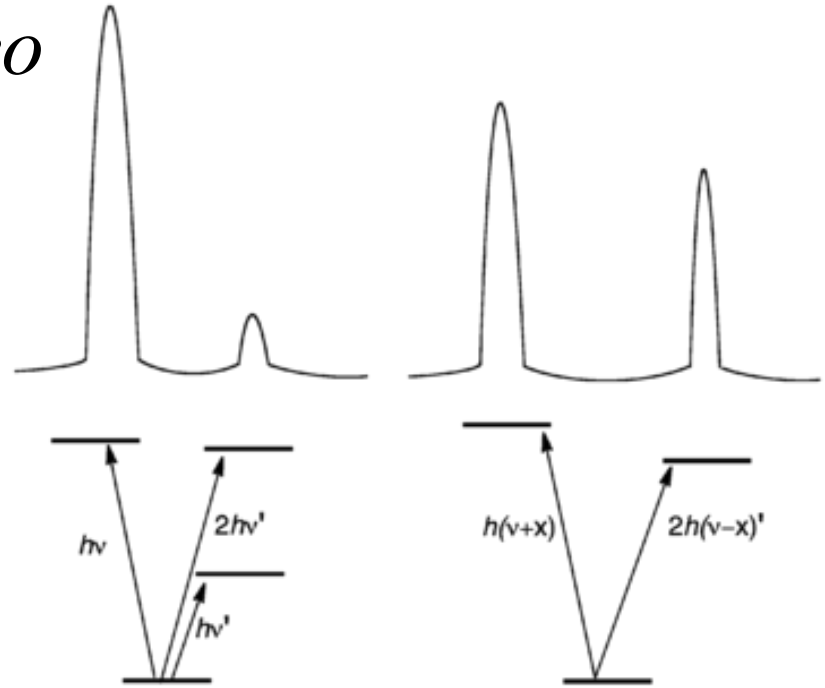
В спектре *комбинационного рассеяния* наблюдается интенсивная двойная линия

1285,5 см$^{-1}$,

1388,3 см$^{-1}$,

соответствующая разрешённым в КР четным колебаниям A_{1g}.

Наличие двух линий вместо одной и является результатом резонанса.



Давайте проверим

Если имеет место случайное вырождение, то **благодаря взаимному влиянию колебаний** — «возмущению» колебательных уровней — вырождение снимается и **происходит расщепление вырожденного уровня**, тем большее, чем сильнее взаимодействие.

В данном случае основная частота симметричного валентного колебания почти точно равна частоте первого обертона деформационного колебания.

Нулевые частоты равны $\boldsymbol{\nu_1}$ = **1351,2 см$^{-1}$** и $\boldsymbol{\nu_2}$ = **672,2 см$^{-1}$**

(то есть $2\nu_2 \approx \nu_1$)

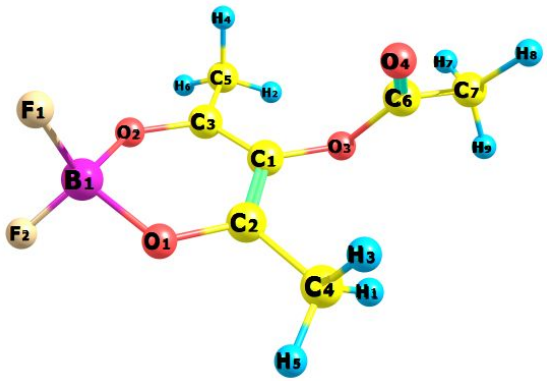
и вычисленные из них, с учетом ангармоничности колебаний, положения уровней разнятся лишь на **6,8 см$^{-1}$**.

Вследствие взаимодействия колебаний ν_1 и $2\nu_2$ расстояние между уровнями увеличивается до **1388,3 — 1285,5 = 102,8 (см$^{-1}$)**,

и вместо интенсивной основной частоты ν_1 и слабого обертона $2\nu_2$ получаются две интенсивные полосы, каждая из которых соответствует смешиванию обоих колебаний.

Хотя резонанс Ферми и является результатом случайного вырождения, однако встречается довольно часто, особенно у сложных молекул;

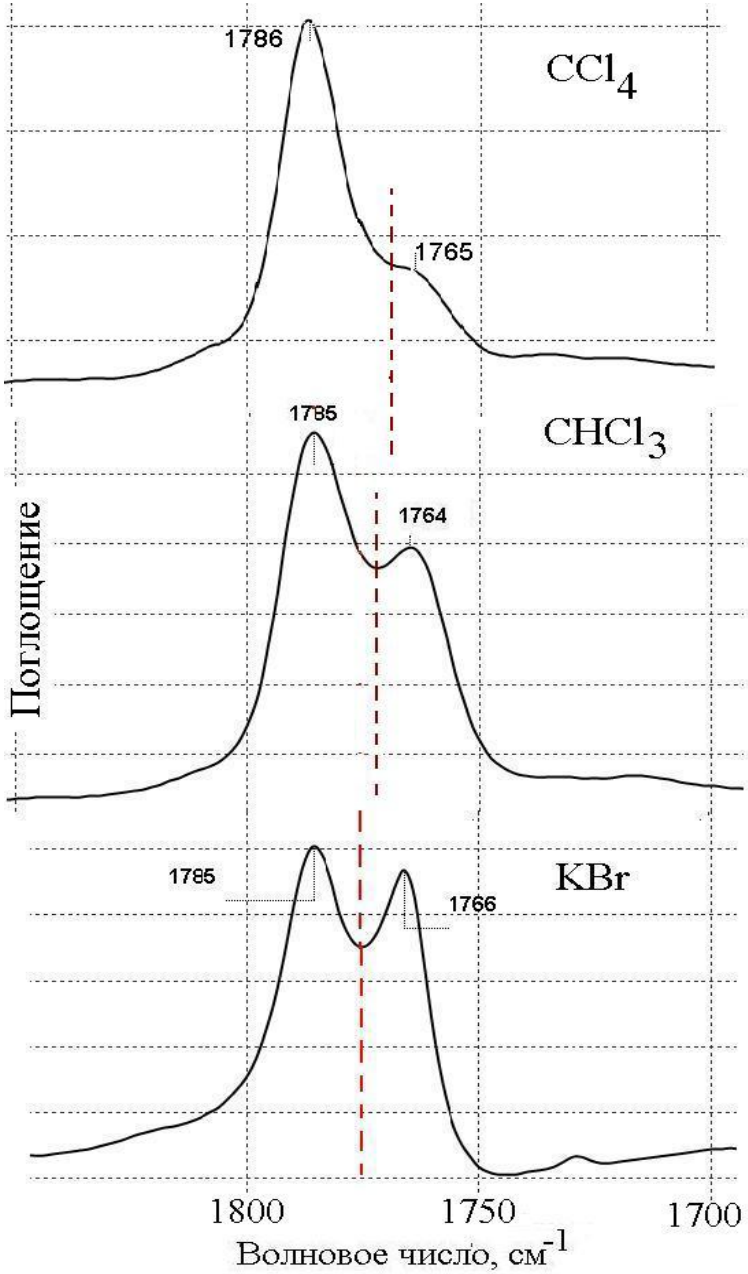
из-за большого числа различных обертонов и составных частот вероятность случайных совпадений колебательных уровней достаточно велика.



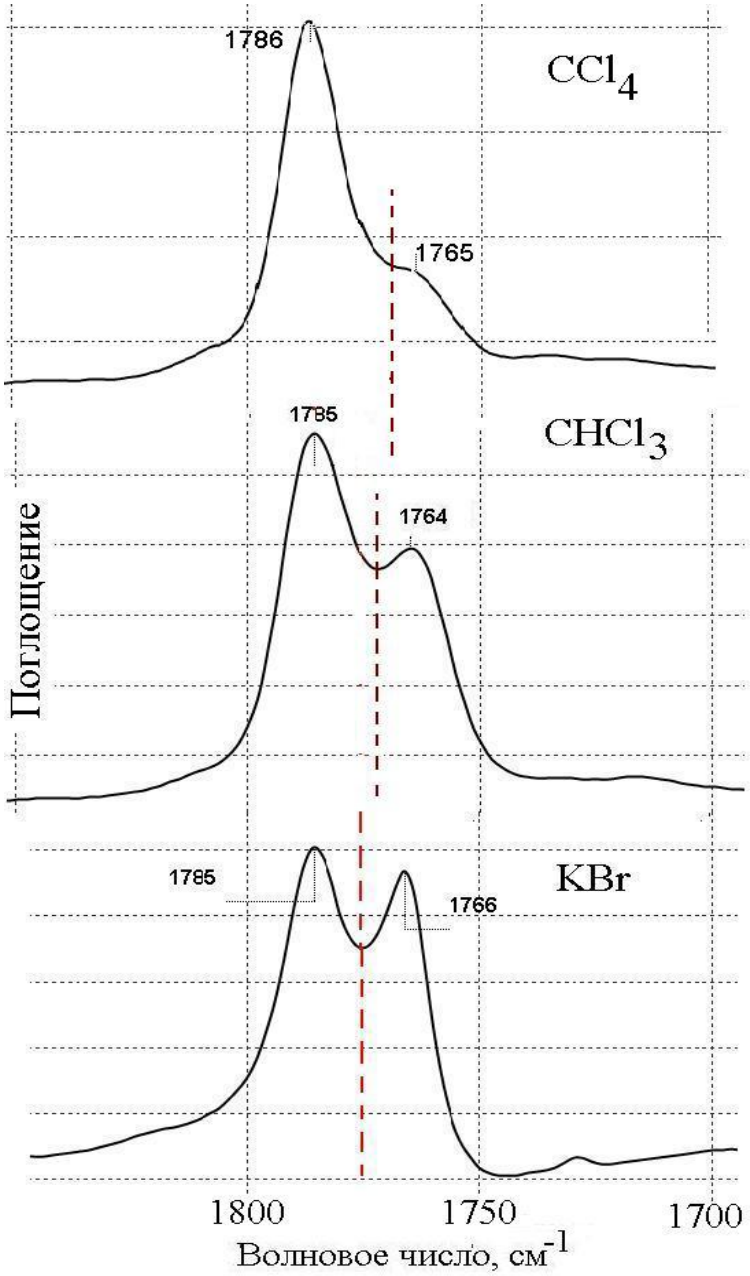
Пример из студенческой работы 2017 года

В спектре ацетокси-замещённого комплекса полоса **основного тона** ν_1 находится при **1776 см$^{-1}$** и соответствует валентному колебанию связи $C_{ca}O_{ca}$, а полоса ν_2 – родительского колебания для обертона $2\nu_2$ наблюдается при **891 см$^{-1}$** и соответствует смешанному колебанию, в состав которого входят изменения длин связей $C_{ca}O_{\alpha}$ и $C_{ca}C_{m\alpha}$ и плоская деформация ацетокси. Для этих полос наблюдается резонанс Ферми.

Из рисунка видно, что при изменении окружения комплекса (два растворителя, кристаллы в KBr), положения компонент дублета практически не меняются, а **меняется положение провала** (окна прозрачности). Отсюда следует, что **чувствительной** к ММВ является **полоса** деформационного колебания, **чей обертон** участвует в резонансе. Красный пунктир – положение полосы обертона.



Когда частоты ν_1 и $2\nu_2$ хорошо совпадают, как в KBr, мы имеем две почти равные по интенсивности резонансные компоненты с "провалом" на частоте обертона. В CCl_4 максимум полосы $C_{ca}O_{ca}$ остался на месте, а максимум обертона немного сместился, и удвоение исчезло. В хлороформе - промежуточный случай. Получается, что через анализ контуров в случаях с резонансом на изолированных полосах мы можем делать выводы о сравнительной реакции двух колебаний на внешнее воздействие.



Расстояние между максимумами отражает силу резонанса, чем он сильнее, тем больше расщепление.

Важнейшим следствием резонанса Ферми для экспериментатора является то, что **обертон**, интенсивность которого до взаимодействия была очень мала, **сравнивается по интенсивности с основным тоном** и его полоса становится заметной.

- Из экспериментальных данных можем найти спектральные параметры полосы. Аналогично вычислениям для полосы характеристического колебания карбонильной группы $\nu C_{ca}O_{ca}$ определим гармоническую частоту и константу ангармоничности.

$$\Delta\nu_i(1,0) = \nu_i - 2\nu_i x = 891 \text{ см}^{-1}$$

$$\Delta\nu_i(2,0) = 2\nu_i - 6\nu_i x = 1776 \text{ см}^{-1}$$

(1776 см^{-1} - центр расщеплённой полосы)

Из решения этих уравнений получаем $\nu_i = 897$ см$^{-1}$, $\nu_i x = 897 * 0{,}003 = 2{,}69$ см$^{-1}$. Гармоническое волновое число точно совпало с теоретическим.