

**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.

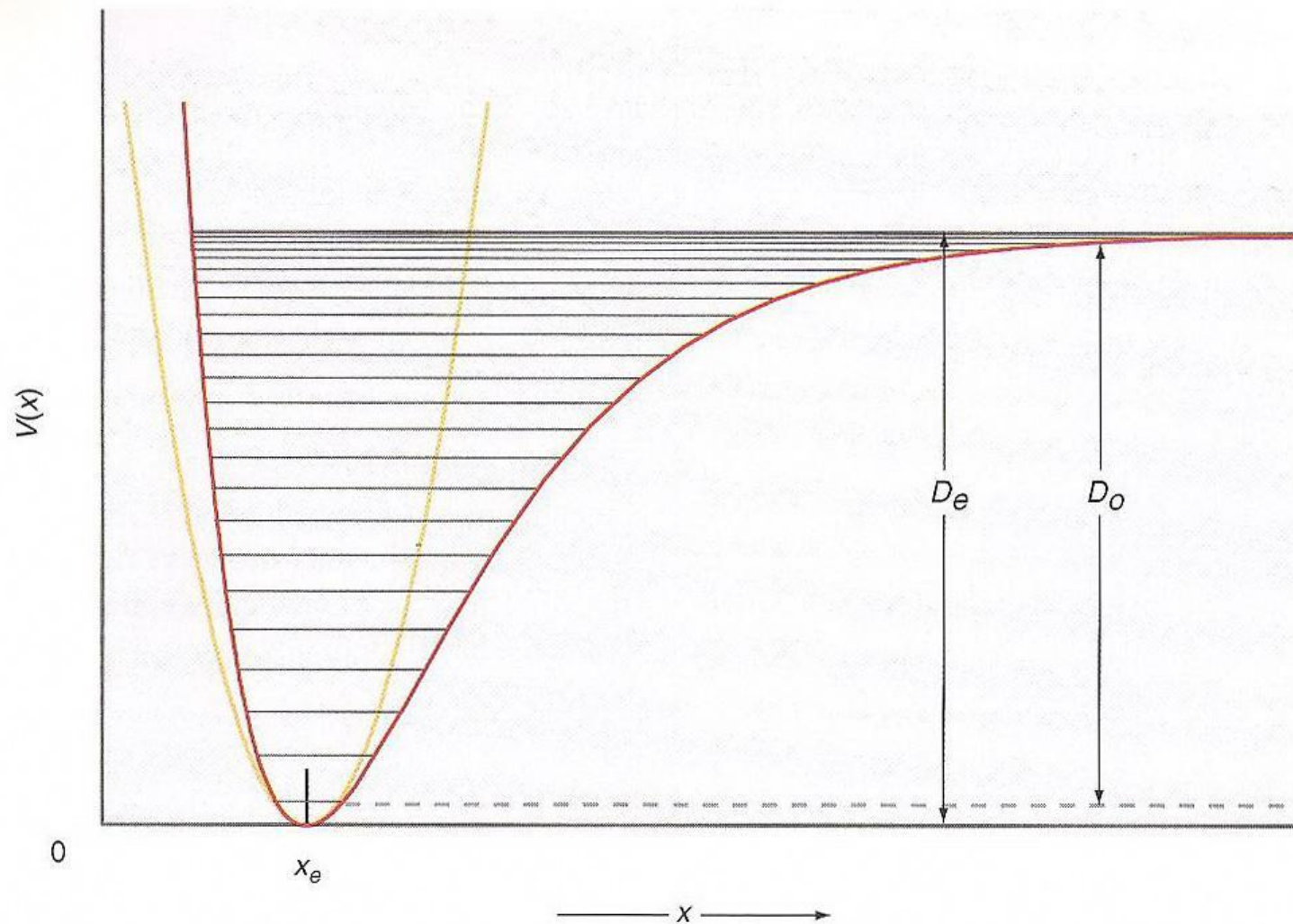
- Силовая постоянная для потенциала Морзе определяется по формуле:

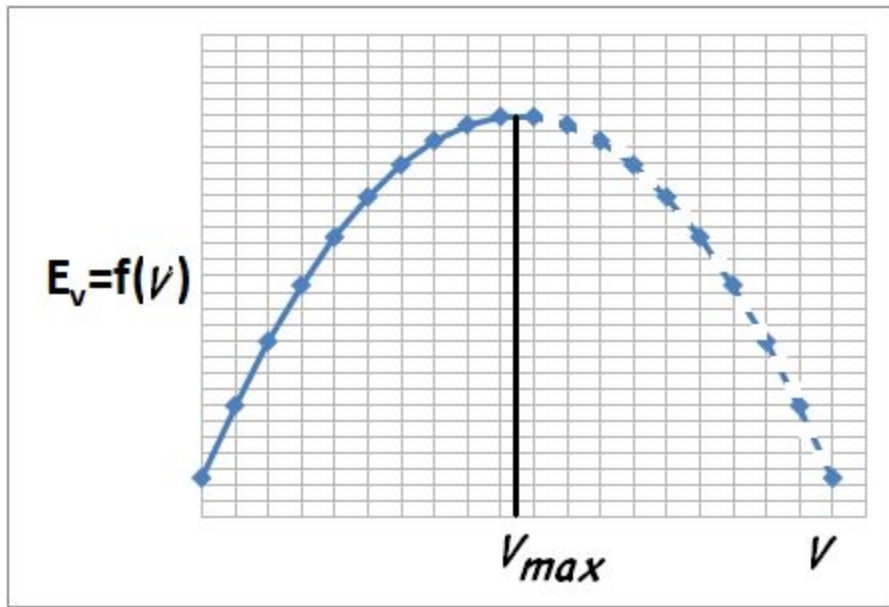
$$k = \left(\frac{d^2 U}{dq^2} \right)_{q=q_e}$$

и частота:

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

Вид гармонического и реального потенциалов

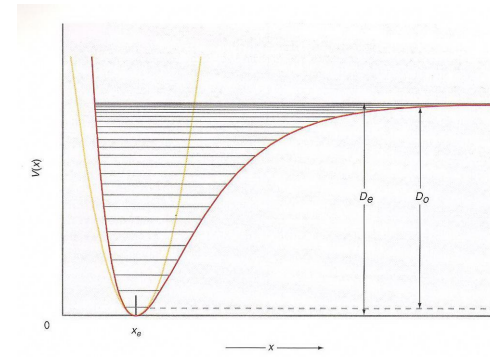




$$E_v = h\nu_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - h\nu_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2$$

Подстановка в
уравнение для энергии
даёт:

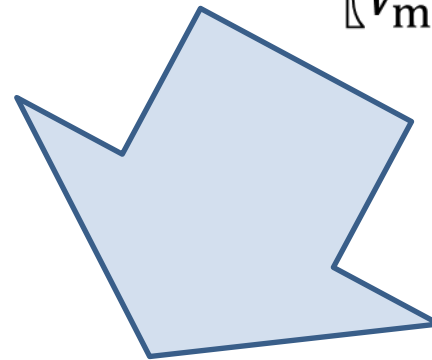
$$E_{\max} = D_e = h\nu_e \cdot \frac{1}{2x_e} - h\nu_e x_e \cdot \frac{1}{4x_e^2} = \frac{h\nu_e}{4x_e}$$

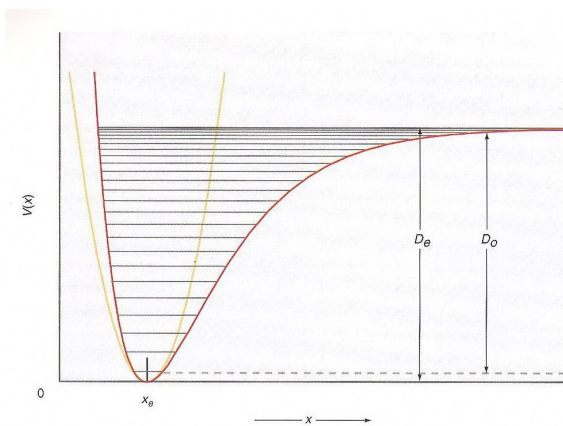


$$\frac{dE}{dV} = h\nu_e - 2h\nu_e x_e \left(V_{\max} + \frac{1}{2} \right) = 0$$



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





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

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 $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ полоса поглощения 2991 cm^{-1} .

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

Решение

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

$$\begin{aligned} k &= 4\pi^2 \left(\frac{c}{\lambda}\right)^2 \mu \\ &= 4\pi^2 (2,998 \cdot 10^8 \text{ m/s})^2 \left(\frac{2991}{\text{cm}} \cdot \frac{100 \text{ cm}}{1 \text{ m}}\right)^2 \times \\ &\times \frac{1,008 \cdot 34,969 \text{ amu}}{35,977} \cdot \frac{1,661 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}{1 \text{ amu}} = 516,3 \text{ N/m} \end{aligned}$$

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

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

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 ${}^1\text{H}{}^{35}\text{Cl}$ может быть описана с помощью этого потенциала с $D_e = 7,41 \cdot 10^{-19}$ Дж. Силовая константа k для неё равна $516,3$ Н/м и $\nu_e = 8,97 \cdot 10^{13}$ с⁻¹.

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

Ответ: $V_{\max} = 24,4 \approx 24$

Решение

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

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

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

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

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

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

Обертоны и составные частоты

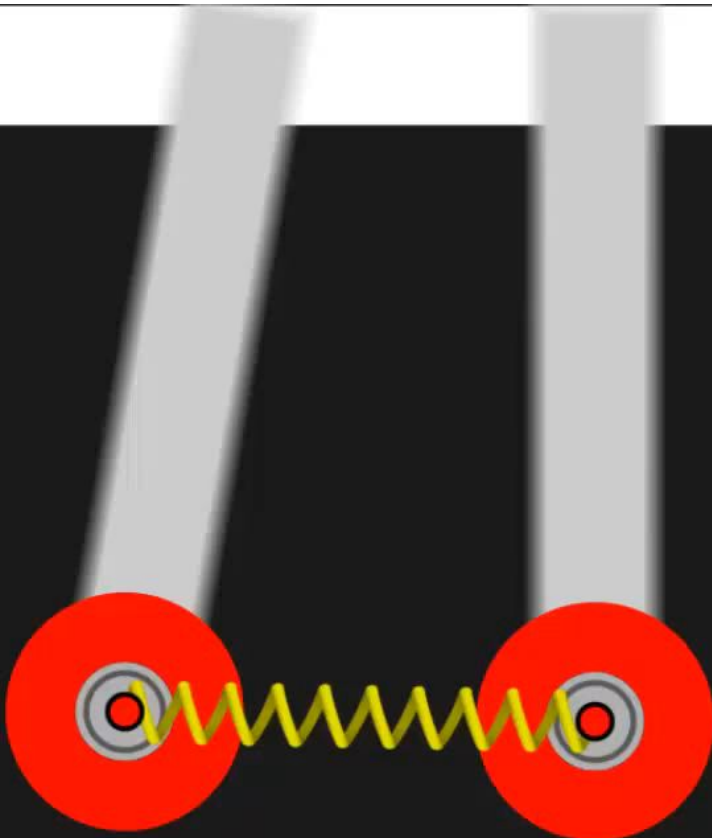
Пусть молекула содержит N атомов, тогда число возможных *основных (фундаментальных)* колебаний равно $3N - 5$ – для линейной молекулы и $3N - 6$ – для нелинейной формы.

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.

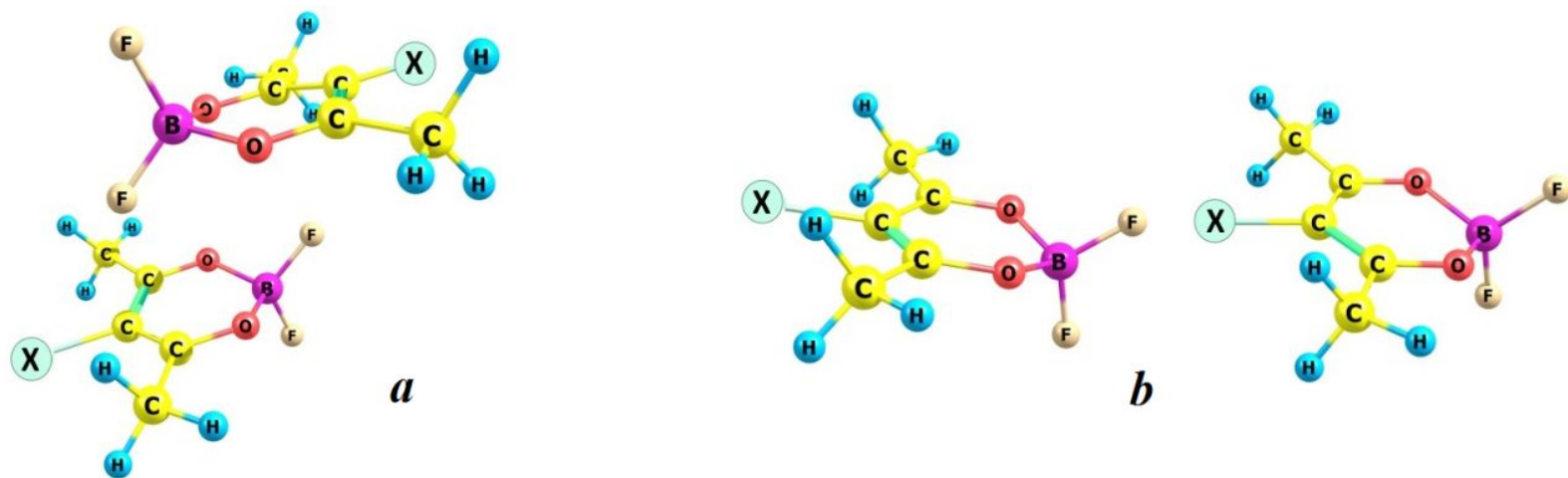
Взаимодействие колебаний в многоатомных молекулах

Пример: комплексы дифторидов бора

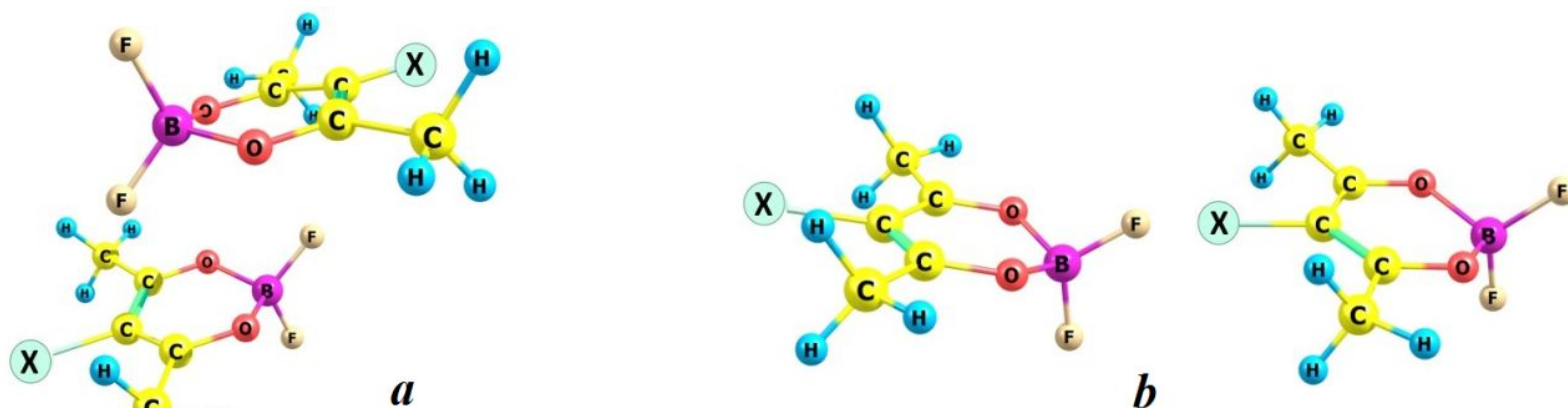
Область νBF_2 .

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

У комплекса $\text{F}_2\text{B}(\text{AcAcH})$ группы BF_2 (через атомы фтора) участвуют в двух типах статических нековалентных взаимодействий, а также в их спектрах обнаружились динамические взаимодействия (резонанс).

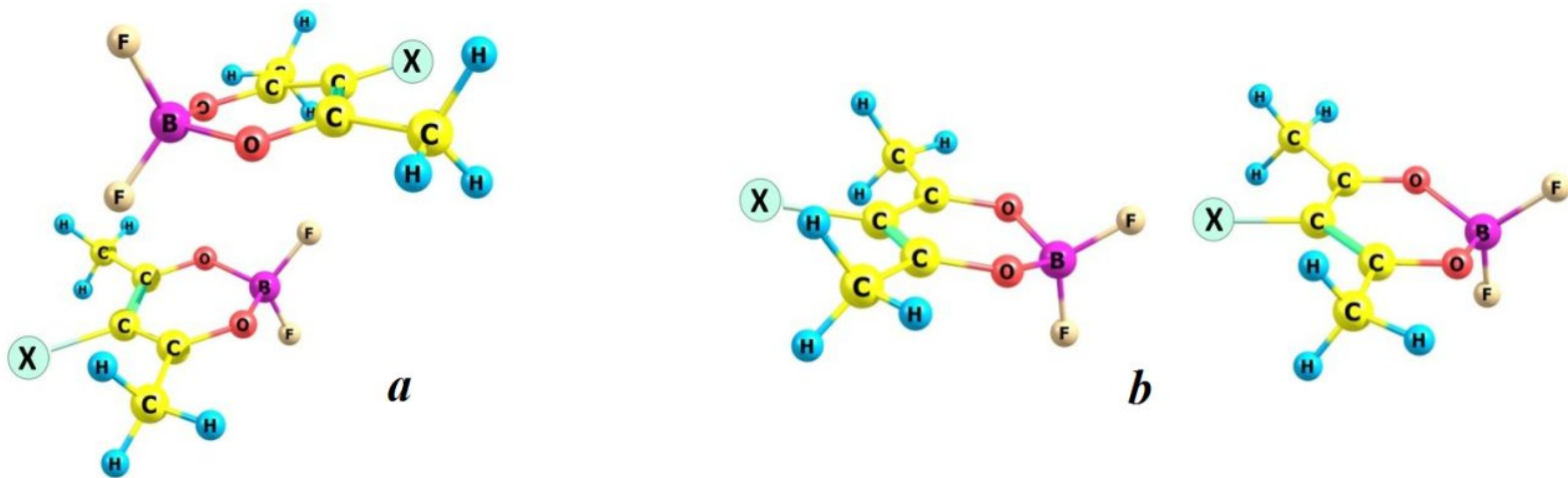


Два типа нековалентных взаимодействий проиллюстрированы на димерах: а – аксиальный (А-димер), б - экваториальный (Е-димер).

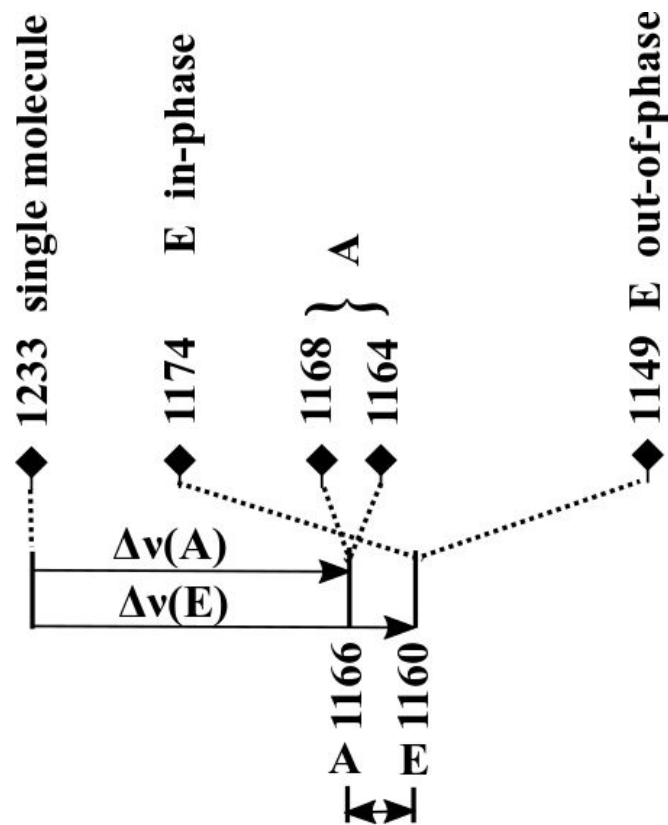


Модель E-димера (b) соответствует взаимодействию $\text{VF} \dots \text{HC}_\alpha$, которое вызывает значительный «красный», т.е. низкочастотный, сдвиг частоты колебания $\nu^{11}\text{VF}_2$ (у невзаимодействующей молекулы эта частота составляет **1233 см⁻¹**).

Со стороны второй молекулы димера в этом взаимодействии участвует деформационное колебание $\delta\text{C}_\alpha\text{H}$ с исходной частотой изолированной молекулы, равной **1189 см⁻¹**.



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} .



$$\Delta\nu_{AE} = \Delta\nu(A) - \Delta\nu(E) = -6 \text{ cm}^{-1}$$

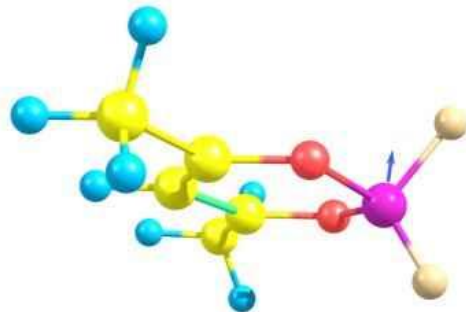
Диаграмма резонансного расщепления в спектре димера в области νBF .

Ромбики – рассчитанные частоты. Для димеров частоты центров дублетов показаны вертикальными столбиками. Пунктиры обозначают соответствие между частотами дублетных компонент и их центрами.

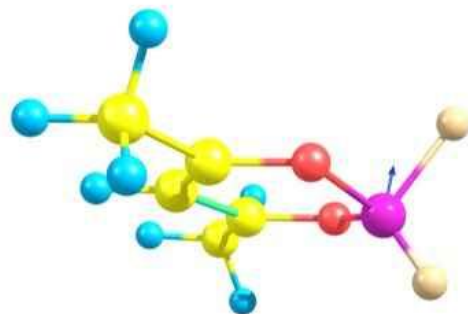
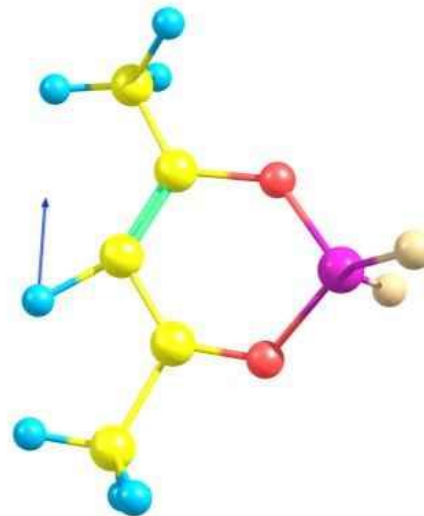
В эксперименте первое (**антифазное**) колебание проявляется при **1149 см⁻¹**, а значит, половина расщепления оценивается в $\Delta\nu \approx \frac{1174-1149}{2} = 12,5$ (см⁻¹). И тогда центр этого резонансного дублета должен располагаться при $\nu_{\text{exp}}(\mathbf{E}) = \mathbf{1161}$ см⁻¹.

Отсюда сдвиг полосы, обусловленный нековалентным взаимодействием, составляет примерно $1233 - 1161 = 72$ (см⁻¹)

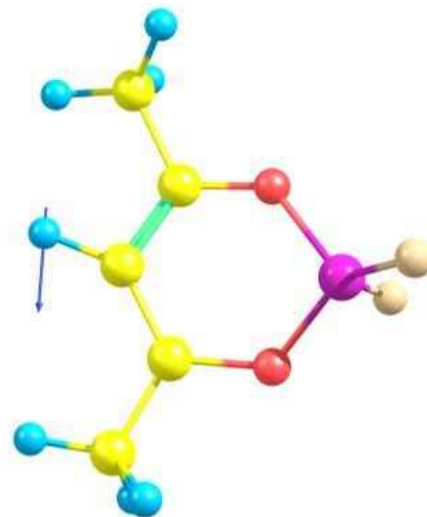
Интенсивность полосы синфазного колебания, согласно расчётам, мала, по сравнению с первой полосой, и в эксперименте не наблюдается (интенсивности приведены на следующем слайде).



In-phase vibration
 $\nu = 1174 \text{ cm}^{-1}$, $I = 0,5 \text{ a.u.}$



Out-of-phase vibration
 $\nu = 1149 \text{ cm}^{-1}$, $I = 5,2 \text{ a.u.}$



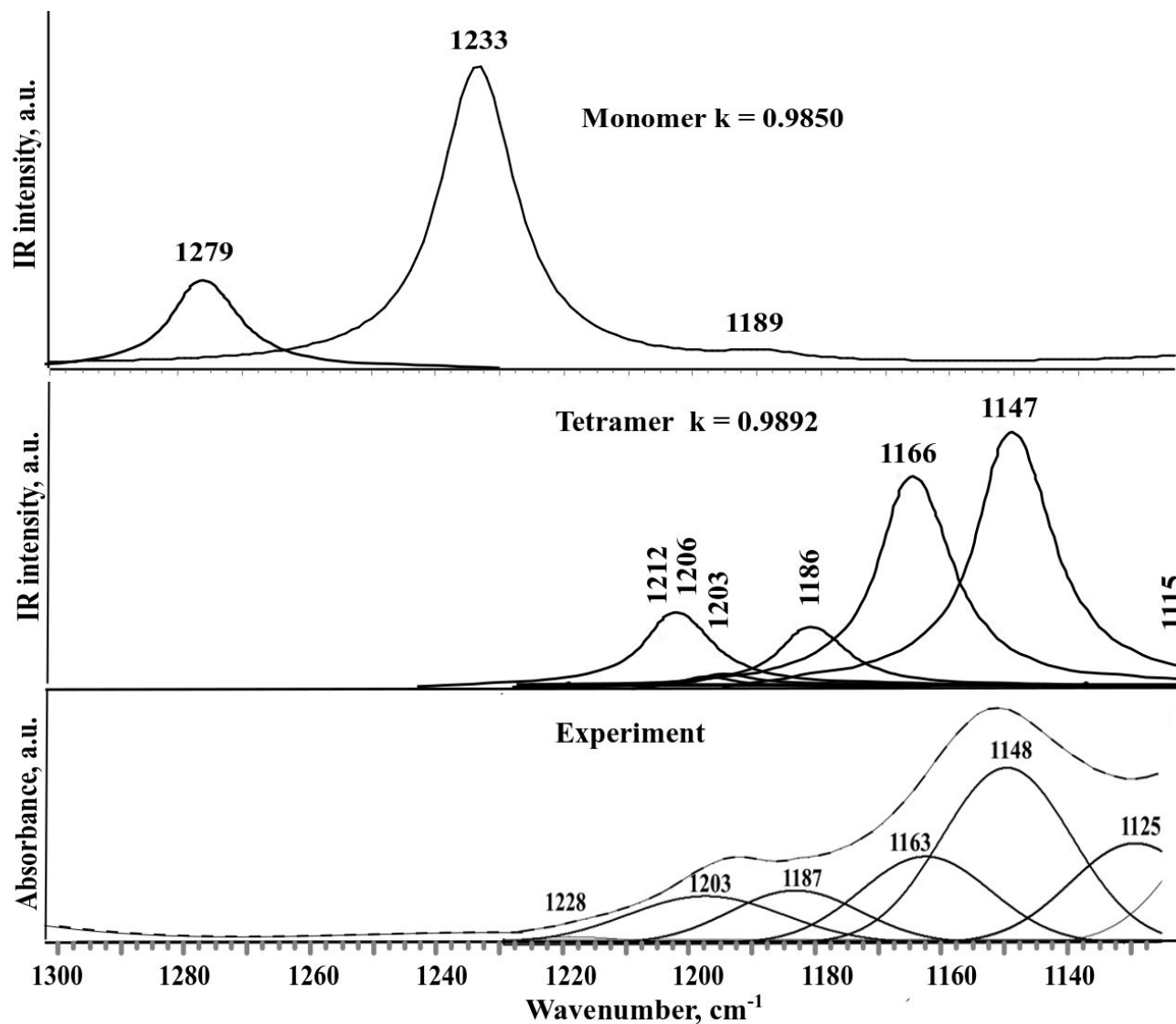
Две резонансные компоненты – результат динамического взаимодействия колебаний νVF_2 и $\delta\text{C}_\alpha\text{H}$ в димере типа E.

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, $\nu BF\ cm^{-1}$
$\nu^{11}BF, cm^{-1}$	I, a.u.	$\nu^{10}BF, cm^{-1}$	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	
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 $1300 - 1100 \text{ cm}^{-1}$.



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 Фёрми.

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

$2349,3 \text{ см}^{-1}$

и **$667,3 \text{ см}^{-1}$** ,

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

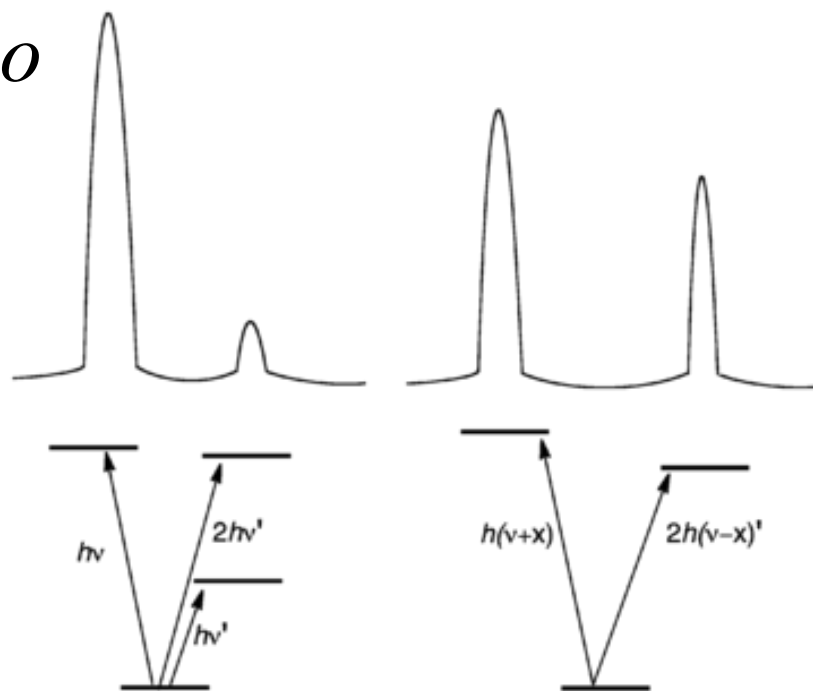
В спектре комбинационного рассеяния наблюдается интенсивная двойная линия

$1285,5 \text{ см}^{-1}$,

$1388,3 \text{ см}^{-1}$,

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 $\nu_1 = 1351,2 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_2 = 672,2 \text{ см}^{-1}$

(то есть $2\nu_2 \approx \nu_1$)

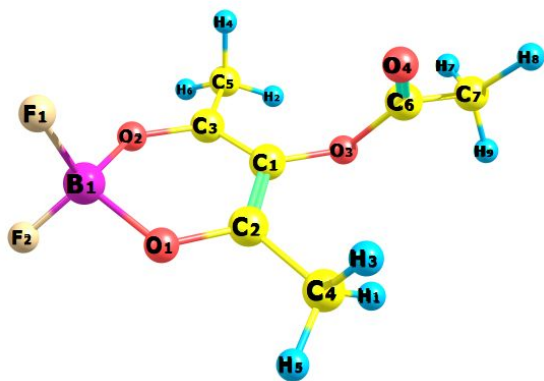
и вычисленные из них, с учетом ангармоничности колебаний, положения уровней разнятся лишь на $6,8 \text{ см}^{-1}$.

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

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;

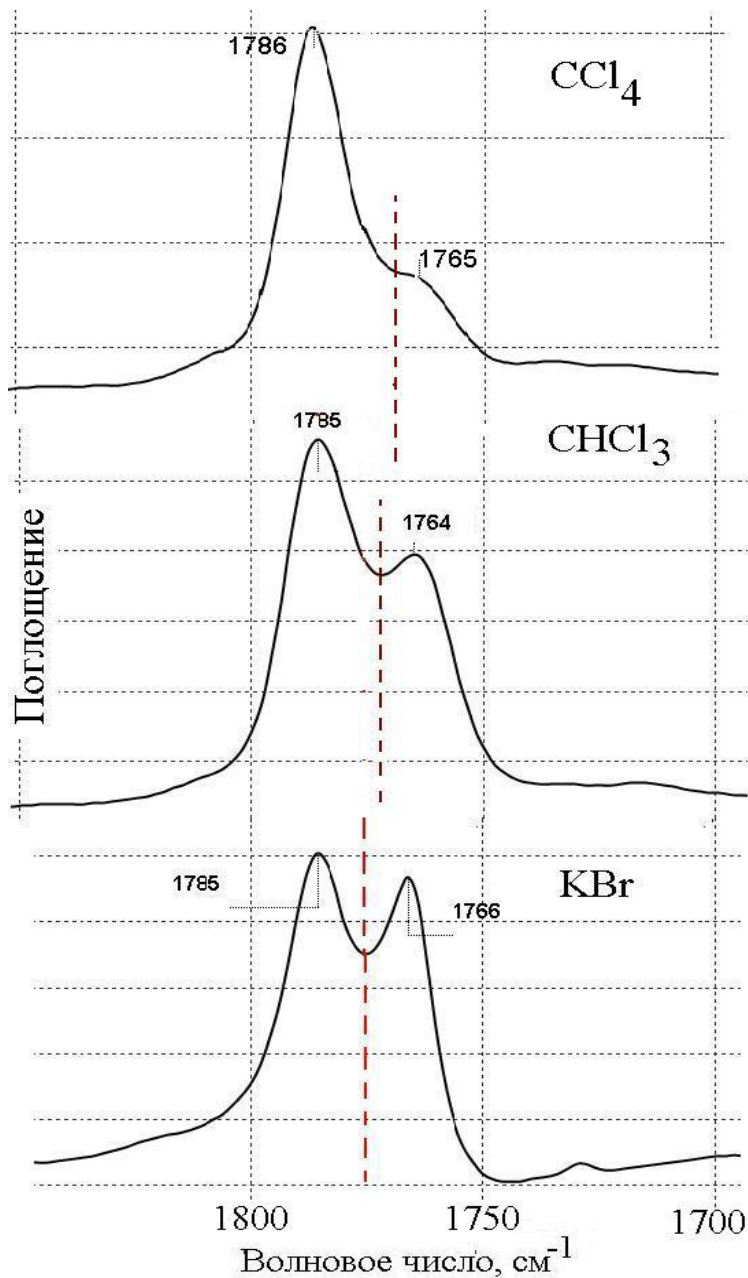
из-за большого числа различных обертонов и составных частот вероятность случайных совпадений колебательных уровней достаточно велика.



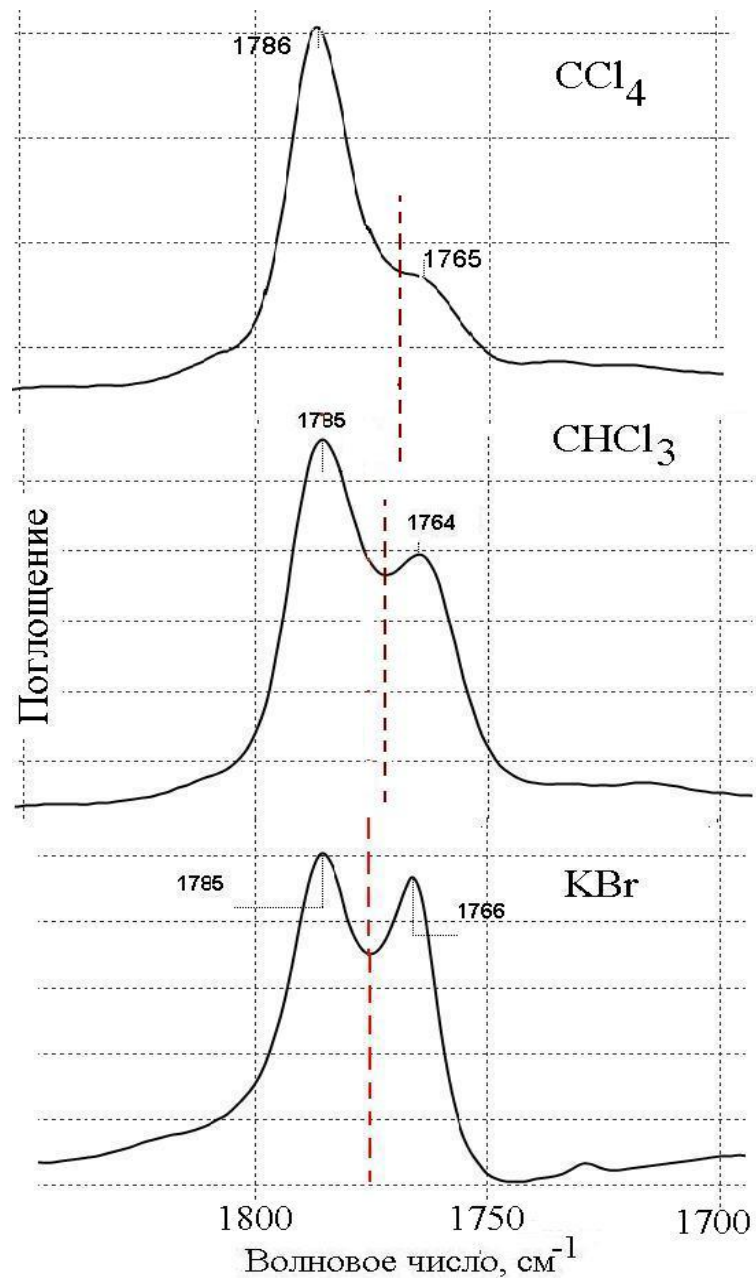
Пример из студенческой работы 2017 года

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 $\text{C}_{\text{ca}}\text{O}_{\text{ca}}$ 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 $\nu_i = 897 \text{ см}^{-1}$, $\nu_i x = 897 * 0,003 = 2,69 \text{ см}^{-1}$.
Гармоническое волновое число точно совпало с теоретическим.