«Спектроскопія атомів та молекул»

Лабораторна робота 1

Дослідження обертальної структури коливального спектру молекули CO_2 за фоновим ІЧ-спектром атмосферного повітря

Рецензенти:
Професор кафедри молекулярної фізики, доктор фіз.-мат.наук, проф. Лазаренко М.М.
Професор кафедри експериментальної фізики, доктор фіз.-мат.наук, проф. Єщенко О.А..
Рекомендовано до друку: вченою радою фізичного факультету 26 травня 2025 року.

---

1. Мета роботи

Дослідити обертальну структуру смуги антисиметричного валентного коливання молекули CO_2 та, використовуючи експериментальні дані, визначити обертальну сталу B і довжину зв’язку C=O.

---

2. Теоретичні відомості

Молекула CO_2 має 4 нормальні коливання: валентне повносиметричне, двічі вироджене деформаційне коливання, та валентне антисиметричне. Валентне повносиметричне коливання неактивно у спектрах ІЧ поглинання через відсутність у молекули дипольного моменту. Деформаційні коливання активні у спектрі при 667 $см^{-1}$, а валентне антисиметричне – при 2350 $см^{-1}$ (Рис. 1)

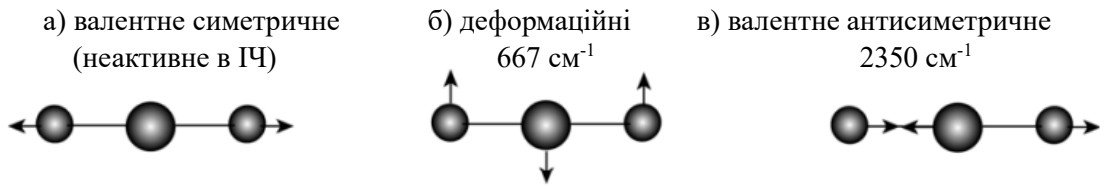

Рис. 1. Нормальні моди коливань молекули CO_2.

Фур'є-спектрофотометри інфрачервоної області (FTIR) мають достатню роздільну здатність (1 $см^{-1}$) для дослідження обертальної структури смуг поглинання деяких багатоатомних молекул. Так, при записі фонового спектру антисиметричне валентне коливання CO_2 у районі 2350 $см^{-1}$ виявляє чітку обертальну структуру, яку можна використати для визначення параметрів цієї молекули.

Енергетичні рівні молекули CO_2 можуть бути записані як

$$E(\mathrm{v}_1,\mathrm{v}_2,\ldots,J)=\underbrace{\sum_i \omega_i\left(\mathrm{v}_i+\frac{d_i}{2}\right)}_{\text{коливання НО}}+\underbrace{\sum_i\sum_{j>i}\chi_{ij}\omega_i\left(\mathrm{v}_i+\frac{d_i}{2}\right)\left(\mathrm{v}_j+\frac{d_j}{2}\right)}_{\text{ангармонічний доданок}}+\underbrace{B_{[\mathrm{v}]}J(J+1)}_{\text{ж.ротатор}}-\underbrace{D_{[\mathrm{v}]}J^2(J+1)^2}_{\text{відцентровий розтяг}} \quad (1)$$

Де ω_i - частоти нормальних коливань молекули, v_i, d_i – квантові числа і виродження і-го нормального коливання, χ_{ij} – константи ангармонізму, $B_{[v]}$ – обертальна стала для v-го коливального рівня, $D_{[v]}$ – константа відцентрового спотворення для v-го коливального рівня.

Дозволені коливальні переходи відповідають зміні коливального квантового числа на одиницю:

$$\Delta \mathrm{v}_i = 1$$

Тому, для енергій дозволених переходів для антисиметричного валентного коливання, виражених у $см^{-}$ справедливо

$$\tilde{\nu}_3 = \omega_3 + 2\chi_{33} + \frac{1}{3}\chi_{13} + \chi_{23}$$

Зв'язок між обертальною сталою в моделі жорсткого ротатора B_e і обертальною сталою у збудженому коливальному рівні $B_{[v]}$, має вигляд

$$B_{[v]} = B_{v1,v2,v3} = B_e - \sum_i \alpha_i \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) \qquad (2)$$

Де α_i – константи, що відповідають за вклад коливально-обертальної взаємодії для кожної з мод коливань. Для найнижчого коливального стану (тобто $v_1 = v_2 = v_3 = 0$) $B_{[0]} \equiv B_{[000]}$. Ми будемо обчислювати цю константу, яку потім зможемо використовувати для визначення рівноважної довжини зв'язку C=O.

Розраховані таким чином значення обертальної сталої можна використати для знаходження моменту інерції I молекули CO_2, а також для довжин зв’язків C=O r.

$$B_{[0]} = \frac{h}{8\pi^2 I_{[0]} c} \qquad (3)$$

Вважаючи атоми точковими масами, з O на відстані r від C, і припускаючи, що обертання відбувається навколо центру мас молекули, вираз для моменту інерції молекули CO_2 наступний:

$$I = \sum m_i r^2{}_i = m_{оксиген} r^2 + m_{оксиген} r^2 + m_{карбон} (0)^2$$

Або

$$I_{[0]} = 2 m_{кисень} r^2 \qquad (4)$$

Оскільки досліджується смуга при 2350 $см^{-1}$ нас цікавить значення сталої $B_{[001]}$, (збуджуватися буде тільки асиметрична мода, а дві інші залишаються в основному стані [001]). Відцентрові спотворення, $D_{[i]}$, досить малі для багатоатомних лінійних систем і тому будуть апроксимовані D_e. Тоді вираз для $B_{[001]}$ можемо записати як

$$B_{001} = B_e - \sum_i \alpha_i \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) - \alpha_3 = B_{[0]} - \alpha_3 \qquad (5)$$

Згадуючи, що для дозволених обертальних переходів $\Delta J = \pm 1$, отримуємо для енергій дозволених переходів, виражених у см$^{-1}$:

R-гілка, $\Delta J = +1$ $(J \to J+1)$:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_3 + B_{[001]}(J+1)(J+2) - B_{[0]}J(J+1) - D_e\left((J+1)(J+2) - J^2(J+1)^2\right);$$

Спрощуючи, отримуємо:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_3 + 2B_{[0]}(J+1) + \alpha_3(J+1)(J+2) - 4D_e(J+1)^3 \qquad (6)$$

P- гілка, $\Delta J = -1$ $(J \to J-1)$:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_3 + B_{[001]}(J-1)J - B_{[0]}(J)(J+1) - D_e\left((J-1)^2 J^2 - J^2(J+1)^2\right)$$

Спрощуючи, отримуємо:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_3 + 2B_{[0]}(-J) + \alpha_3(J-1)(J) - 4D_e(-J)^3 \qquad (7)$$

Рівняння (6) і (7) можна об'єднати у єдине рівняння з параметром *m*. Цей параметр приймає має значення *m* = J + 1 для R-гілки і *m* = –*J* для P-гілки.

$$\nu(m) = \nu_3 + B_{[0]}2m + \alpha_3\left(-m - m^2\right) + D_e\left(-4m^3\right) \qquad (8)$$

Для CO_2 основний стан симетричний по відношенню до двох атомів кисню. Тому хвильові функції ψ_{el} ψ_{vib} симетричні в своїх основних станах і тільки переходи з парних обертальних станів (J = 0, 2, 4, …) призводять до поглинання ІЧ фотонів. Це означає, що половина ліній обертання, які спостерігалися б для інших лінійних молекул (наприклад, HCl) для CO_2 не спостерігаються.

Таким чином, у спектрі ви побачите лише наступні переходи. (Для зручності деякі з переходів позначені на Рисунку 2).

R-гілка	**P-гілка**

$\Delta J = +1$ $(m = J + 1)$	$\Delta J = -1$ $(m = -J)$
$0 \to 1$ $(m = 1)$	$2 \to 1$ $(m = -2)$
$2 \to 3$ $(m = 3)$	$4 \to 3$ $(m = -4)$
$4 \to 5$ $(m = 5)$	$6 \to 5$ $(m = -6)$
...	...

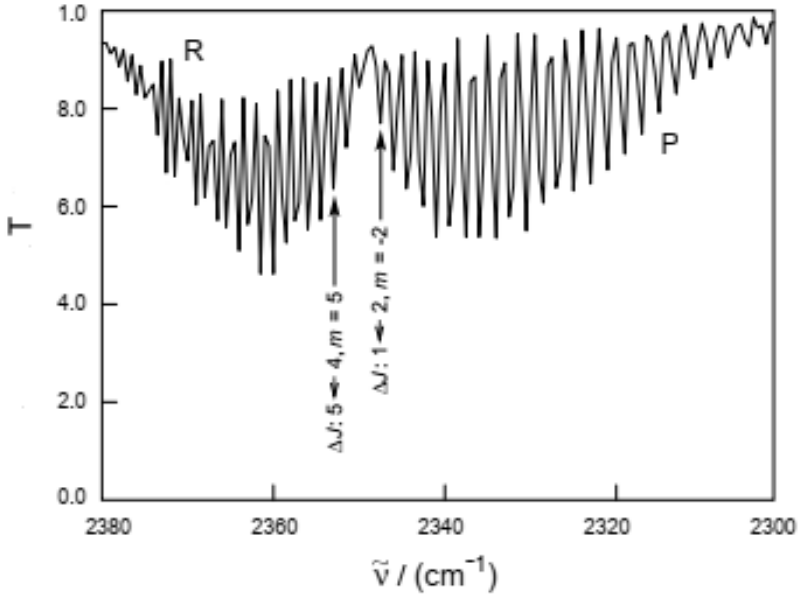

Рис 2. Обертальна структура смуги 2350 см$^{-1}$ молекули CO_2

3. Установка, програмне забезпечення

Для запису спектру поглинання атмосферного CO_2 використовується Фур'є спектрометр з приставкою для порушеного повного внутрішнього відбиття (наприклад, Shimadzu IRTracer-100).

Фур'є спектрометр складається з наступних частин (рис 3). Джерелом (1) випромінювання слугує стабільне ІЧ-джерело (наприклад, глобар) яке випромінює широкий спектр інфрачервоного світла. ІЧ випромінювання проходить через інтерферометр Майкельсона, де розділяється на два пучки напівпрозорим дзеркалом (2). Один пучок відбивається від стаціонарного дзеркала (3), інший — від рухомого (4). Обидва пучки інтерферують, створюючи інтерферограму — сигнал у часовій області, який містить інформацію про всі частоти спектру одночасно. Інтерферограма проходить через зразок (5), який

поглинає певні довжини хвиль залежно від наявних хімічних зв’язків та молекулярної структури. Після проходження через зразок сигнал реєструється чутливим детектором (6). Отримана інтерферограма обробляється за допомогою швидкого перетворення Фур'є (FFT), для отримання ІЧ-спектру — графіку залежності поглинання або пропускання як функції довжини хвилі або хвильового числа. Автоматичне калібрування спектрометра виконується за допомогою допоміжного лазера (7) і детектора (8).

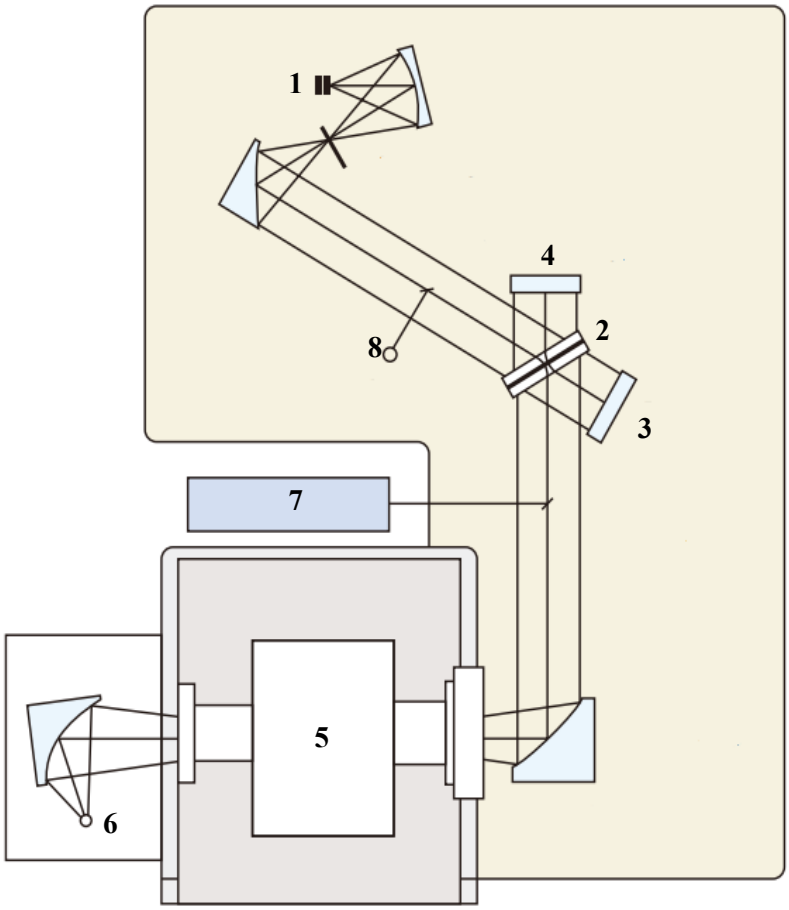

Рис. 3 Схематичне зображення Фур’є-спектрометра.

Зазвичай перед проведенням вимірювань необхідно записати фоновий спектр (background spectrum) оточуючої атмосфери. У повітрі в лабораторії, як відомо, крім азоту, кисню, та водяної пари, міститься також 0.04% вуглекислого газу.

У програмі Lab Solutions IR, що постачається з Shimadzu IRTracer-100, вимірювання фонового спектру виконується натисканням кнопки BKG Scan

(відмічена червоним кружечком на Рис. 4) Вибір представлення спектру (пропускання = transmission чи поглинання = absorbance), роздільної здатності (resolution), діапазону вимірювань (range), та кількості записаних спектрів для усереднення (no. of scans) виконується в окремому меню (відмічене фіолетовим кружечком на Рис. 4) Записаний файл зі спектром (відмічений жовтим кружечком на Рис. 4) можна зберегти у форматі .txt, викликавши відповідне спливаюче меню правою кнопкою миші.

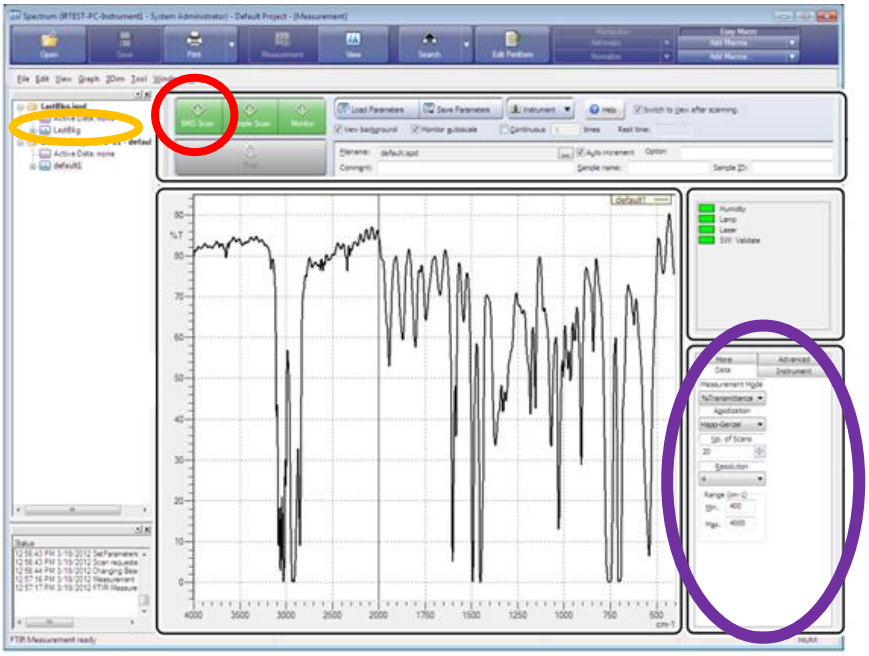

Рис. 4 Інтерфейс програми Lab Solutions IR.

4. Експериментальні завдання

1) Ознайомтеся з будовою і принципом роботи використовуваного FTIR спектрометра.

2) Запишіть у діапазоні 3000 – 2000 $см^{-1}$ фоновий спектр для оточуючого атмосферного повітря з роздільною здатністю не менше 1 $см^{-1}$, кількість сканів 30.

3) За отриманим спектром, визначить положення кожної з ліній у R- та P-гілках, приписавши їм відповідне значення m ($m = J + 1$ для R-гілки і $m = -J$ для P-гілки).

4) Побудуйте графік залежності $\tilde{\nu}(m)$. Апроксимуйте залежність поліномом третьої степені.

5) За графіком з (8) визначте експериментальні значення констант $\tilde{\nu}_3$, $B_{[0]}$, α_3.

6) З (3) і (4) обрахуйте значення I, r.

7) Оцініть похибки експерименту.

8) Порівняйте отримані значення з літературними даними.

5. Контрольні запитання

1. Що таке обертальна стала молекули? З якою метою її обраховують?
2. Як відрізняються вирази для обертальної сталої виражені в одиницях СІ і у $см^{-1}$?
3. Чому обертальні переходи в спектрі CO_2 проявляються лише для парних значень J?
4. Яку інформацію несе в собі параметр α_3, і як його можна інтерпретувати фізично?
5. Як впливає нехтування відцентровим спотворенням на точність визначення довжини зв'язку?
6. Чим відрізняється обертальна структура коливального спектру багатоатомної молекули від двохатомної молекули?
7. Чи можна використати дані інших мод коливань CO_2 (наприклад, деформаційного) для покращення оцінки параметрів молекули? Як?

6. Використана література

1. Shimadzu Corporation. *Fourier Transform Infrared Spectrophotometer IRTracer-100*. Brochure, https://www.shimadzu.com/an/sites/shimadzu.com.an/files/pim/pim_document_file/brochures/10378/c103-e091.pdf.

2. Department of Chemistry, University of North Texas. *LabSolutions IR 2.13 Instruction Manual*. https://chemistry.unt.edu/system/files/labsolutions_ir_2_13_instruction_manual.pdf.
3. Ogren, Paul J. "Using the Asymmetric Stretch Band of Atmospheric CO_2 to Obtain the C=O Bond Length." *Journal of Chemical Education*, vol. 79, no. 1, Jan. 2002
4. Hollas, J. Michael. *Modern Spectroscopy*. 4th ed., Wiley, 2004.