

**Екі атомды молекулалар.
Молекуланың айналысы**

- **Екі атомды молекуланың айналыс энергиясы** (қатаң ротатор жуықтауында)

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \quad (\text{Дж}) \quad (1.5.1)$$

Айналыс кванттық саны: $J = 0, 1, 2, \dots$

Айналыс тұрақтысы:

$$B = \frac{\hbar^2}{2I} \quad (\text{Дж}) \quad (1.5.2)$$

Инерция моменті $I = \mu r^2$ (қатаң ротатор үшін $r = \text{const}$).

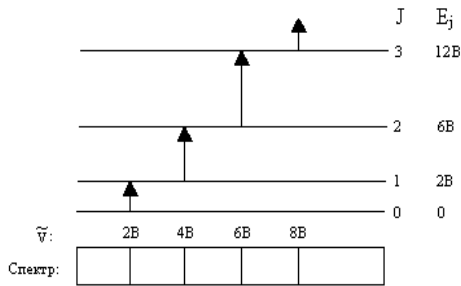
Келтірілген масса $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$.

- **Екі атомды молекуланың термі (энергиясы)** (см^{-1}):

$$\varepsilon_J = \frac{\hbar^2}{2Ihc} J(J+1) = BJ(J+1) \quad (\text{см}^{-1}) \quad (1.5.1a)$$

Молекуланың айналыс тұрақтысы (см^{-1}):

$$B = \frac{\hbar^2}{2Ihc} \quad (1.5.2a)$$



Айналыс күйлері арасындағы кванттық ауысулар мына сұрыптау ережесіне бағынады:

$$\Delta J = \pm 1 \quad (1.5.3)$$

Кванттық ауысу энергиясы:

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon_{J+1} - \varepsilon_J = 2B(J+1) \quad (1.5.4)$$

5.1 сурет. Екі атомды молекуланың

энергетикалық айналыс деңгейлер жүйесі және жұтылу айналыс спектрі.

- Тұрақты дипольдық моменті бар молекулалар ғана әртүрлі айналыс деңгейлері арасында кванттық ауысу жолымен сәулені шығара алады немесе жұта алады.
- Қатаң емес ротатордың айналыс энергиясы:

$$\varepsilon_J = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 + \dots, \quad (1.5.5)$$

D -центрден тепкіш созылу тұрақтысы.

- Айналыс деңгейінің қоныстануы

$$N_J = (2J+1)N_0 \exp(-E_J/kT) \quad (1.5.6)$$

$$J \text{ кванттық санының мәні } J = \sqrt{\frac{kT}{2hcB}} - \frac{1}{2} \quad (1.5.7)$$

болғанда қоныстанудың максимумы алынады. Айналыс спектрінен молекуланың инерция моменті, байланыс ұзындығы, изотоптардың атомдық массасының дәл мәні анықталады. В айналыс тұрақтысының ν тербеліс кванттық санынан тәуелділігін былайша өрнектеуге болады:

$$B_\nu = B_e - \alpha_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right), \quad (1.5.8)$$

мұндағы B_e - потенциалдық энергия қисығының минимумына қатысты айналыс тұрақтысы, α_e - тербеліс-айналыс әсерлесудің тұрақтысы.

Молекуланың тербелісі

• Гармоникалық осциллятор жуықтауында екі атомды молекуланың потенциалдық энергиясы(молекулалық атомдардың өзара әрекет энергиясы) (параболалық тәуелділік):

$$u = \frac{1}{2}kx^2 = \frac{1}{2}k(r - r_e)^2 \quad (1.5.9)$$

мұндағы r – ядроаралық қашықтық, r_e – ең кіші (min) энергияға сәйкес келетін ядроаралық қашықтық (тепе – теңдік қашықтық немесе байланыс ұзындығы), k – күш тұрақтысы. Потенциалдық энергия үшін (1.5.9) өрнекті Шредингер теңдеуіне қойып, оны шешкенде гармоникалық осциллятор энергия деңгейлері үшін өрнек табылады.

• Екі атомды молекуланың тербеліс энергиясы (гармоникалық осциллятор жуықтауында)

$$E_v = \hbar\omega_{терб} \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{Дж}) \quad (1.5.10)$$

Тербеліс кванттық саны: $\nu = 0, 1, 2, \dots$

Меншікті тербелістер жиілігі: $\omega_{терб} = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$

k - квазисерпимді күш тұрақтысы,

$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ молекуланың келтірілген массасы; m_1 және m_2 молекуланы құраушы атомдардың массалары.

Тербеліс энергиясы (см^{-1}): $\varepsilon_\nu = \frac{E_\nu}{hc} = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \frac{\omega_{терб}}{2\pi c} = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \tilde{\nu}$, $\tilde{\nu} = \frac{\omega_{терб}}{2\pi c}$. (1.5.10a)

Нөлінші тербеліс энергиясы: $E_0 = \frac{1}{2} \hbar\omega$ немесе $\varepsilon_0 = \frac{1}{2} \tilde{\nu}$ (см^{-1}).

Кванттық ауысу энергиясы (см^{-1}): $\Delta\varepsilon_\nu = \varepsilon_{\nu+1} - \varepsilon_\nu = \tilde{\nu}$.

• Тұрақты дипольдық моменті бар молекулалар ғана әр түрлі тербеліс деңгейлері арасында кванттық ауысу жолымен сәулені шығарып және жұта алады.

Гармоникалық осциллятордың тербеліс ауысулары үшін сұрыптау ережесі: $\Delta\nu = \pm 1$.

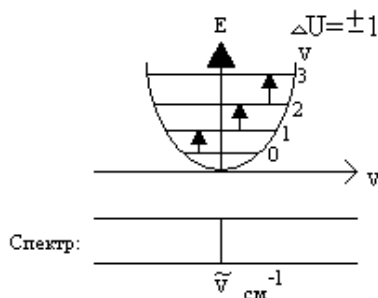
Ангармоникалық осциллятордың потенциалдық энергиясы Морзе функциясымен жақсы бейнеленеді:

$$u = D_e \left[1 - e^{-\alpha(r-r_e)} \right]^2 \quad (1.5.11)$$

мұндағы α – берілген молекулаға тән тұрақты, D_e – диссоциация энергиясы.

Егер Шредингер теңдеуіне (1.5.9) өрнектің орнына (1.5.11) – ді қойғанда тербеліс энергиясының рұқсат етілген деңгейлер тізбегі мына түрде болады:

$$\varepsilon_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \tilde{\nu}_e - \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 \tilde{\nu}_e x_e \quad (\text{см}^{-1}); \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \quad (1.5.12)$$



Ангармоникалық тұрақты $x_e > 0$.

Тербелістердің тепе-теңдік жиілігі:

$\tilde{\nu}_e$ - тепе-теңдік нүктесі маңайындағы шексіз кіші тербелістерінің жорамал жиілігі,

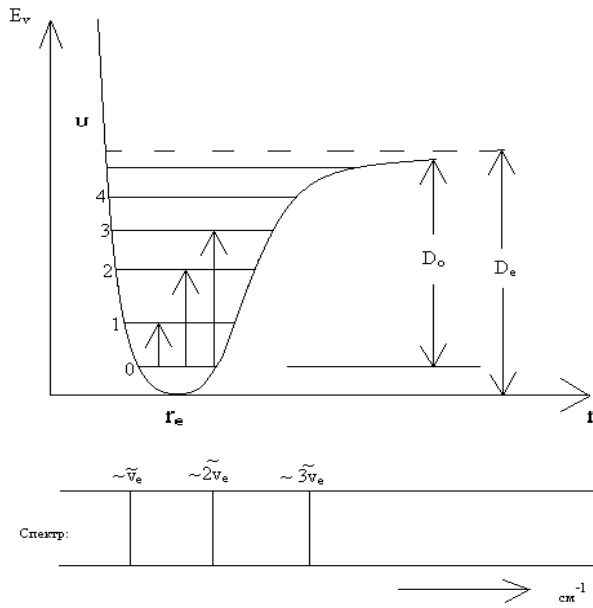
$\tilde{\nu}_{терб} = \tilde{\nu}_e \left\{ 1 - x_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \right\}$, $\nu = -\frac{1}{2}$ болғанда $\tilde{\nu}_{терб} = \tilde{\nu}_e$ болады.

Ангармоникалық осциллятордың тербеліс ауысулары үшін сұрыптау ережелері:

5.2 сурет. Гармоникалық осциллятор

$\Delta\nu = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ үлкен $\Delta\nu$ өзгеріске сәйкес

жуықтауында молекуланың энергетикалық ауысулардың ықтималдығы аз болады. диаграммасы және тербеліс спектрі



Негізгі жұтылу жолағы- $\tilde{\nu}_e$ маңындағы жолақ,
 $\nu = 0 \rightarrow \nu = 1, \Delta\nu = +1$ күшті ауысуға сәйкес келеді;

$$\Delta\varepsilon = \tilde{\nu}_e(1 - 2x_e) \quad (1.5.13a)$$

Бірінші обертон- $2\tilde{\nu}_e$ маңындағы жолақ, $\nu = 0 \rightarrow \nu = 2, \Delta\nu = +2$ әлсіз ауысуға сәйкес келеді, $\Delta\varepsilon = 2\tilde{\nu}_e(1 - 3x_e)$ (1.5.13б)

Екінші обертон- $3\tilde{\nu}_e$ маңындағы жолақ, $\nu = 0 \rightarrow \nu = 3, \Delta\nu = +3$ әлсіз ауысуға сәйкес келеді, $\Delta\varepsilon = 3\tilde{\nu}_e(1 - 4x_e)$ (1.5.13в)

5.3 сурет. Ангармоникалық тербелістер

жасайтын екі атомды молекуланың тербеліс энергия деңгейлері және спектрі

Ыстық жолақтар - әлсіз жұтылу жолақтары. Мысалы, $\nu = 0 \rightarrow \nu = 2, \Delta\nu = +2$

$\Delta\varepsilon = 2\tilde{\nu}_e(1 - 3x_e)$ бұлардың интенсивтігі зат үлгісінің температурасы өскенде өседі.

Диссоциация энергиясы $D_e = \frac{1}{4} \frac{\tilde{\nu}_e^2}{x_e \tilde{\nu}_e}$

Тербеліс спектрінен жиілік және ангармоникалық тұрақты анықталады. Жиілік бойынша квазисерпімді күш тұрақтысы табылады. Ангармоникалық тұрақты арқылы диссоциация энергиясы анықталады.

Обертондар жиіліктері мен негізгі жиілік мәндерінен тербелістердің $\tilde{\nu}_e$ жиіліктерін және $\tilde{\nu}_e x_e$ ангармоникалықты есептеуге болады. Ол үшін алдымен бірінші обертонмен негізгі жиіліктің, екінші обертон мен бірінші обертон және т.т. арасындағы бірінші айырымдар есептеледі. Жалпы түрде (1.5.9) бойынша бірінші айырымдар мынаған тең:

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon_{\nu+\frac{1}{2}} &= \varepsilon(\nu+1) - \varepsilon(\nu) = \tilde{\nu}_e - 2\tilde{\nu}_e x_e - 2\tilde{\nu}_e x_e \nu = \\ &= \tilde{\nu}_e - 2\tilde{\nu}_e x_e (\nu+1) \end{aligned} \quad (1.5.14)$$

және бұл өзінің физикалық мағынасы бойынша тербеліс күйлерінің көрші термдерінің арақашықтығын береді.

Егер $\Delta\varepsilon_{\nu+\frac{1}{2}}$ бірінші айырымдар бойынша екінші айырымдар

$$\Delta\varepsilon_{\nu+\frac{1}{2}} = \Delta\varepsilon_{\nu+1+\frac{1}{2}} - \Delta\varepsilon_{\nu+\frac{1}{2}} = -2\tilde{\nu}_e x_e \quad (1.5.15)$$

анықталатын болса, онда осы жағдайда $\tilde{\nu}_e x_e$ ангармоникалық тұрақтыны есептеуге болады, ал мұны пайдаланып (1.5.11) формула бойынша $\tilde{\nu}_e$ тербеліс жиілігін (cm^{-1}) анықтауға болады. Бірінші айырымдардың барлық ν сандары бойынша (ν_{\max} -ға дейінгі) қосындысы D_0 диссоциация энергиясына тең.

• **Екі атомды молекулалардың тербеліс-айналыс спектрі.** Екі атомды молекулалардың тербеліс спектрі жоғары ажырату жағдайында зерттегенде әрбір жолақтың өте жақын орналасқан көп сызықтардан тұратындығы анықталған. Осы себепті

молекулалық спектрлер жолақтық деп аталады. Жолақтардағы сызықтардың арақашықтығы $\sim 1\text{см}^{-1}$ шамасында болады. Жолақтардың осындай құрылымы тербеліс ауысуы кезінде айналыс қозғалысының қоздырылуы салдарынан пайда болады.

Сонымен таза тербеліс спектрлері болмайды, өйткені негізгі және қозған тербеліс күйлердегі молекулалар айналыс күйлерінің қатары бойынша үлестірілген болады да молекула бір тербеліс күйінен басқасына ауысқанда бір мезгілде бұлардың айналыс күйлері де өзгереді. Сондықтан тербеліс ауысуларын қарастырғанда айналыс күйлерін ескеру керек.

• Екі атомды молекуланың тербеліс-айналыс термдері (см^{-1}) тербеліс және айналыс күйлері термдерінің қосындысы болып табылады (5.4-сурет):

$$\varepsilon_{\nu,J} = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \tilde{\nu}_{\text{терб}} + BJ(J+1) \quad (1.5.13)$$

Тербеліс деңгейлері арасында ауысу болған кезде ν кванттық саны $\Delta\nu = +1$ -ге (жұтылу үшін) және айналыс кванттық саны $\Delta J = \pm 1$ -ге өзгереді (а).

Осыған байланысты тербеліс жұтылу жолағы Р-тармақ және R-тармақ деп аталатын сызықтардың екі жиынына бөлінеді (5.4б-сурет).

Р-тармақ: $\Delta\nu = +1$, $\Delta J = -1$, $\Delta\varepsilon = \tilde{\nu}_0 - 2BJ$;

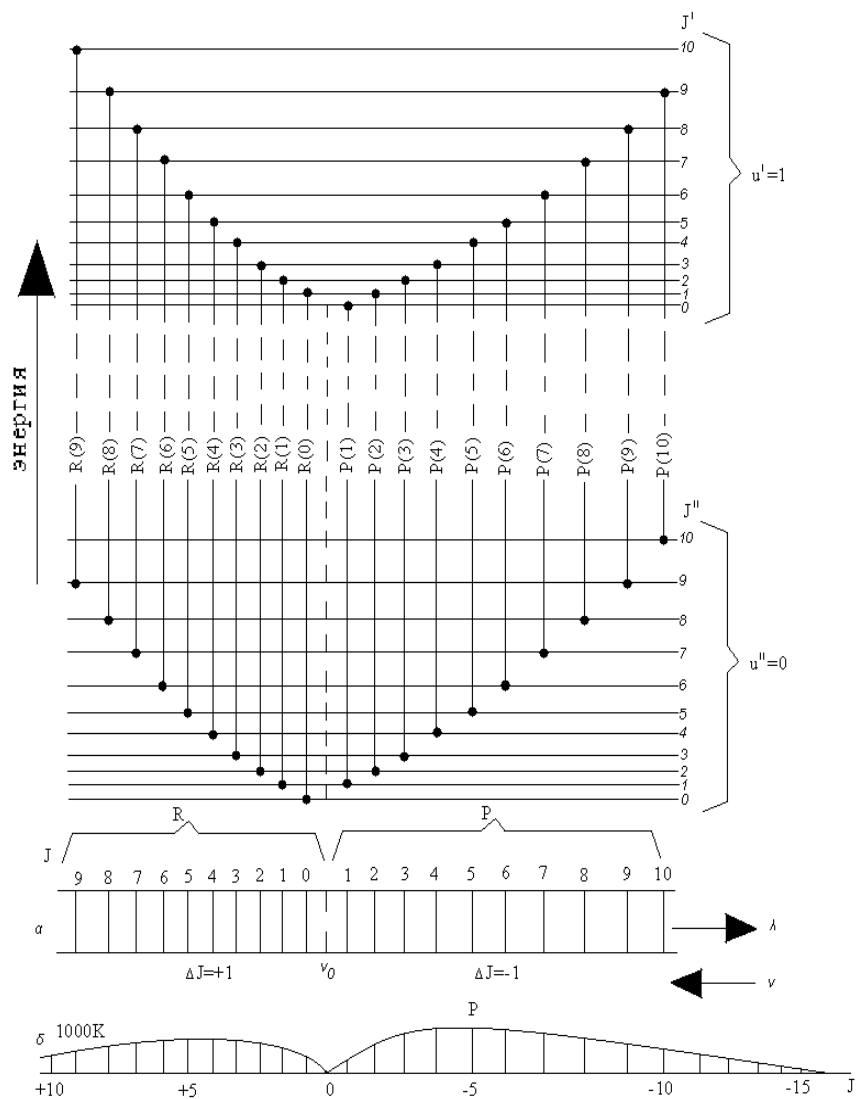
$$\tilde{\nu}_0 = \tilde{\nu}_e(1 - 2xe) \quad (1.5.17a)$$

Сызықтар сериясы: $\tilde{\nu}_0 - 2B$, $\tilde{\nu}_0 - 4B$, $\tilde{\nu}_0 - 6B, \dots$;

R-тармақ $\Delta\nu = +1$, $\Delta J = +1$, $\Delta\varepsilon = \tilde{\nu}_0 + 2BJ$

(1.5.17б)

Сызықтар сериясы: $\tilde{\nu}_0 + 2B$, $\tilde{\nu}_0 + 4B$, $\tilde{\nu}_0 + 6B, \dots$; $\tilde{\nu}_0 = \tilde{\nu}_e(1 - 2xe)$.



5.4 сурет

Екі атомды молекулалардың электрондық спектрлері

Электрондық спектрлер барлық молекулаларда байқалады, өйткені молекуладағы электрондардың үлестірілуінің өзгерісі әрқашан оның дипольдық моментінің өзгеруімен қабат жүреді. Молекулалардың электрондық спектрлерінің ерекше тербеліс және айналыс құрылымы болады. Айналыс та, тербеліс-айналыс та спектрлері болмайтын молекулалардың міндетті түрде электрондық спектрі болады, бұлардан айналыс тұрақтыларын және тербеліс жиілігін анықтауға болады.

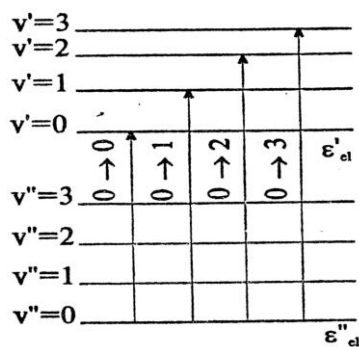
• **Екі атомды молекуланың айналыс құраушысы ескерілмеген электрондық-тербеліс ауысу энергиясы (cm^{-1})**

$$\Delta\varepsilon = (\varepsilon'_{v_1} - \varepsilon''_{v_1}) + \left\{ \left[\left(v' + \frac{1}{2} \right) \tilde{\nu}'_e - \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 \tilde{\nu}'_e x'_e \right] - \left[\left(v'' + \frac{1}{2} \right) \tilde{\nu}''_e - \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2 \tilde{\nu}''_e x''_e \right] \right\}. \quad (1.5.18)$$

v мәндерінің Δv өзгерісі әр түрлі болатын ауысуларға ешқандай сұрыптау ережелері шектеу қоймайды – бір электрондық күйдің әрбір тербеліс деңгейі басқа электрондық күйдің кез келген тербеліс деңгейіне ауыса алады (5.5-сурет). v'' мәні тұрақты болатын жолақтар сериясы v' бойынша, ал v' мәні тұрақты жолақтар сериясы - v'' бойынша **прогрессиялар** деп аталады. $\Delta v = v' - v''$ мәні тұрақты жолақтар сериялары **диагональдық сериялар** деп аталады.

Бірақта спектрде осындай ауысулардың шектеулі саны ғана байқалады. Бұл Франк-Кондон принципімен байланысты.

5.5-суретте $\nu''=0$ болғандағы ν' бойынша прогрессиясы көрсетілген. Осы



5.5-сурет

прогрессия жолақтары – спектрдегі жолақтан жолаққа ауысқанда ν' мәні 1-ге өседі. Ангармоникалық салдардан прогрессия жолақтары жиілік өскенде біріне-бірі жақындай түседі. (0,0)-ауысулары интенсивтігі ең үлкен жолақтарды береді (5.5-сурет).

Франк-Кондон принципі. Электрондық ауысудың өте тез өтетіндегі соншалықты, ауысу уақыты ішінде молекула өзінің геометриясын елерліктей өзгертіп үлгермейді.

Спектрдегі бір электрондық ауысуына жататын (байқалатын) жолақтарды Деландр кестесі түрінде көрсетуге болады. Кестедегі әрбір клетка тиісті электрондық-тербеліс ауысуының толқындық сан мәнімен толтырылады. Деландр кестесін құрастыру шын мәнінде электрондық ауысудың байқалатын тербеліс жолақтарының канттары нақты қандай $\nu' - \nu''$ ауысуға жататындығын анықтауға саяды.

Деландр кестесі бойынша негізгі және қоздырылған электрондық күйлер үшін $\tilde{\nu}_e$ және $\tilde{\nu}_e x_e$ мәндерін және $\nu_{\tilde{\nu}_e} = T'_e - T''_e$ электрондық қоздыру шамасын оңай есептеп табуға болады.

$\tilde{\nu}_e$ және $\tilde{\nu}_e x_e$ мәндерін анықтау үшін алдымен горизонталь және вертикаль бағыттарда көрші клеткалардағы сандардың бірінші айырымдарын табады. Осы айырымдар мына шамаға сәйкес келеді:

$$\Delta \varepsilon_{\nu+\frac{1}{2}} = \tilde{\nu}_e - 2\tilde{\nu}_e x_e (\nu+1) \quad (1.5.19)$$

Егер екінші айырымдар есептелсе, онда олар екі еселенген ангармоникалық тұрақтыға сәйкес келеді:

$$\Delta_2 \varepsilon = 2\tilde{\nu}_e x_e \quad (1.5.20)$$

яғни барлық есептеулер тербеліс спектрлерінен $\tilde{\nu}_e$ және $\tilde{\nu}_e x_e$ мәндерін анықтауға ұқсас жүргізіледі.