

КазНУ им аль-Фараби
Кафедра общей и неорганической химии

Типы энергии молекул, спектроскопия и вращательные спектры двухатомных молекул

8 лекция

PhD Кеңес Қ.М.



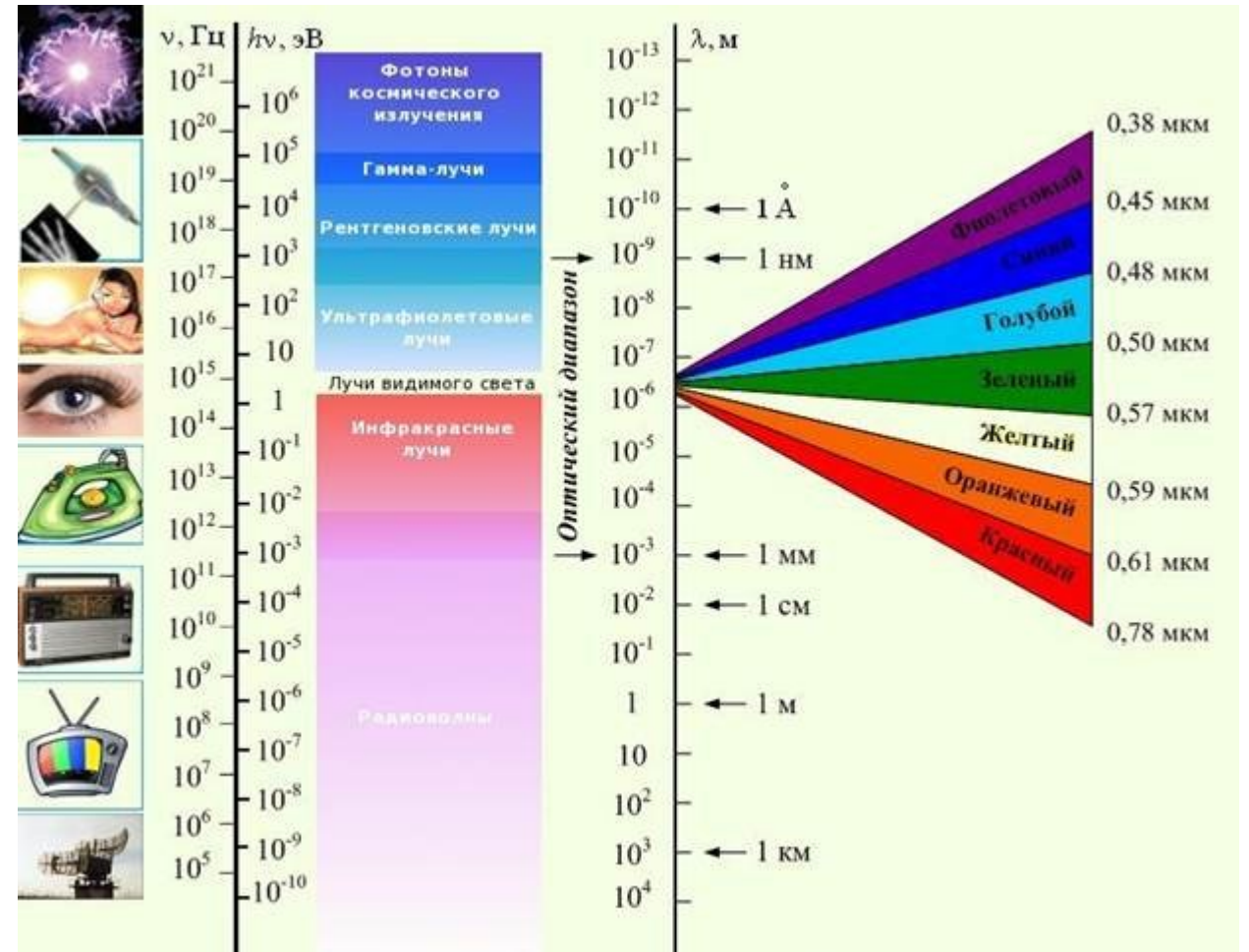
Виды энергии молекул

Молекулы обладают различными формами энергии, которые определяют их поведение и взаимодействие с окружающей средой. Рассмотрим основные типы энергии молекул:

1. Кинетическая энергия: Связана с движением молекул.
2. Потенциальная энергия: Обусловлена взаимодействием молекул друг с другом.
3. Колебательная энергия: Связана с колебаниями атомов внутри молекулы относительно друг друга. Эти колебания происходят на определенных частотах и соответствуют определенным уровням энергии.
4. Вращательная энергия: Обусловлена вращением молекулы вокруг ее центра масс. Вращательные уровни энергии зависят от момента инерции молекулы и ее массы.
5. Электронная энергия: Связана с движением электронов вокруг атомных ядер.
6. Электронно-колебательная энергия: Комбинированная энергия, включающая как электронные, так и колебательные уровни. Переходы между этими уровнями приводят к появлению спектров, называемых электронно-колебательными.
7. Электронно-вращательная энергия: Сочетание электронных и вращательных уровней энергии. Переходы между этими уровнями приводят к появлению спектров, называемых электронно-вращательными.
8. Электронно-колебательно-вращательная энергия: Включает все три формы энергии: электронную, колебательную и вращательную. Переходы между этими уровнями приводят к появлению сложных спектров, называемых электронно-колебательно-вращательными.

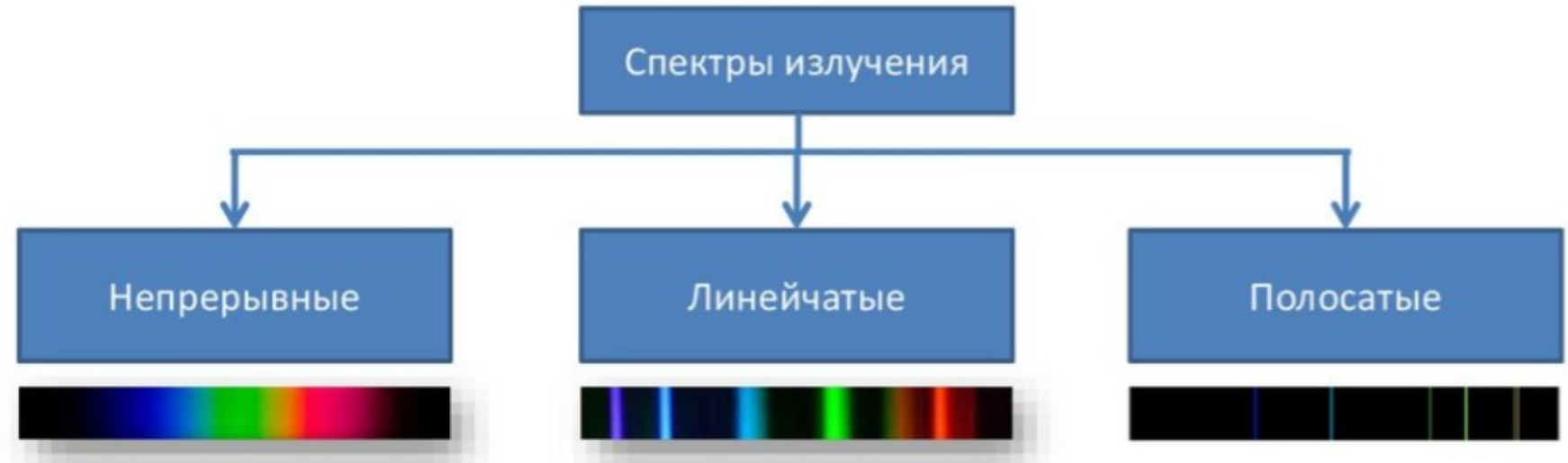
Виды электромагнитных волн

Образование электромагнитной волны можно объяснить следующим образом: в некоторой части пространства происходят колебания электрического заряда (например, между контактами электрической цепи проскакивает искра). Это вызовет колебания вектора напряженности E : его модуль и направление станут периодически меняться. По теории Максвелла, здесь же будут иметь место колебания вектора магнитной индукции B . Данные колебания породят электромагнитные волны, которые распространятся в пространстве.

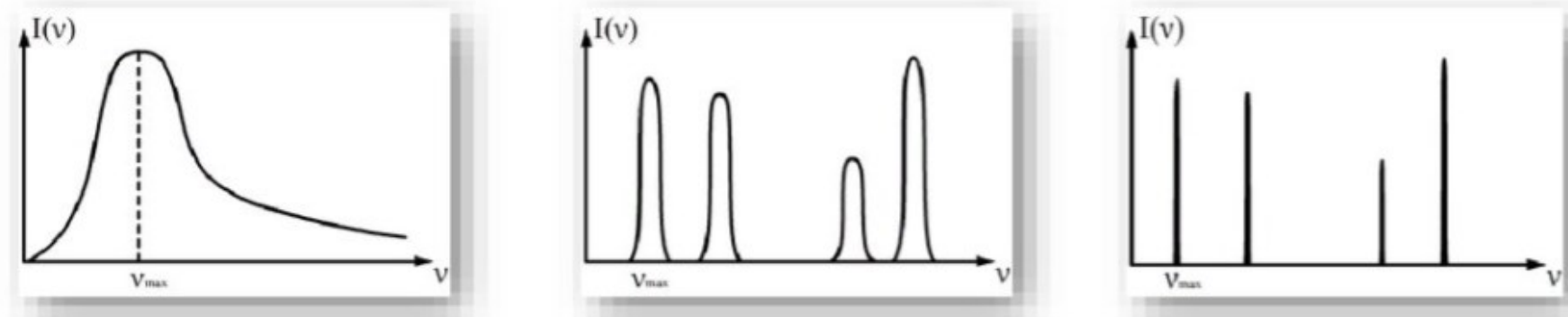


Спектры излучение

Спектр поглощения — это зависимость коэффициента поглощения вещества от длины волны (или частоты) падающего излучения. Он отражает способность вещества поглощать световые волны различных длин, что связано с энергетическими переходами в молекулах.



Распределение энергии по частотам
(спектральная плотность интенсивности излучения)



Спектральные диапазоны

Спектральная область	Длина волны	ВЧ, см ⁻¹	Частота, Гц	Взаимодействие с веществом
Рентгеновская	0.01 – 10 нм		10 ²⁰ –10 ¹⁶	К- и L- электроны
Дальний ультрафиолет (УФ)	10 – 200 нм		10 ¹⁶ –10 ¹⁵	Средние электроны
Ближний ультрафиолет (УФ)	200 – 400 нм		10 ¹⁵ –7.5 * 10 ¹⁴	Валентные электроны
Видимая (Вид)	400 – 750 нм	25000 – 13000	7.5*10 ¹⁴ – 4*10 ¹⁴	Валентные электроны
Ближняя инфракрасная (БИК)	750 – 2500 нм (0.75 – 2.5 мкм)	13000 – 4000	4*10 ¹⁴ – 1.2*10 ¹⁴	Обертон и СЧ молекулярных колебаний
Средняя инфракрасная (ИК)	2500 – 50000 нм (2.5 – 50 мкм)	4000 – 200	1.2*10 ¹⁴ – 6*10 ¹²	Молекулярные колебания и вращения
Дальняя инфракрасная (ИК)	50 – 1000 мкм	200 – 10	6*10 ¹² –10 ¹¹	Молекулярные вращения
Микроволновая	0.1 – 100 см	10 – 0.01	10 ¹¹ –10 ⁸	Молекулярные вращения
Радиоволновая	1 – 1000 м		10 ⁸ –10 ⁶	

Молекулярные спектры

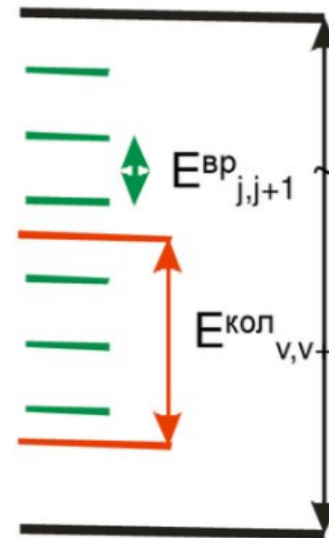
Молекулярные спектры, оптические спектры испускания и поглощения, а также комбинационного рассеяния света, принадлежащие свободным или слабо связанным между собой молекулам. М. с. имеют сложную структуру. Типичные М. с. — полосатые, они наблюдаются в испускании и поглощении и в комбинационном рассеянии в виде совокупности более или менее узких полос в ультрафиолетовой, видимой и близкой инфракрасной областях, распадающихся при достаточной разрешающей силе применяемых спектральных приборов на совокупность тесно расположенных линий.

Энергия переходов



$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\omega$$

ν – частота электромагнитного излучения (Гц, с⁻¹)
 λ – длина волны электромагнитного излучения (нм)
 ω – волновое число (см⁻¹)

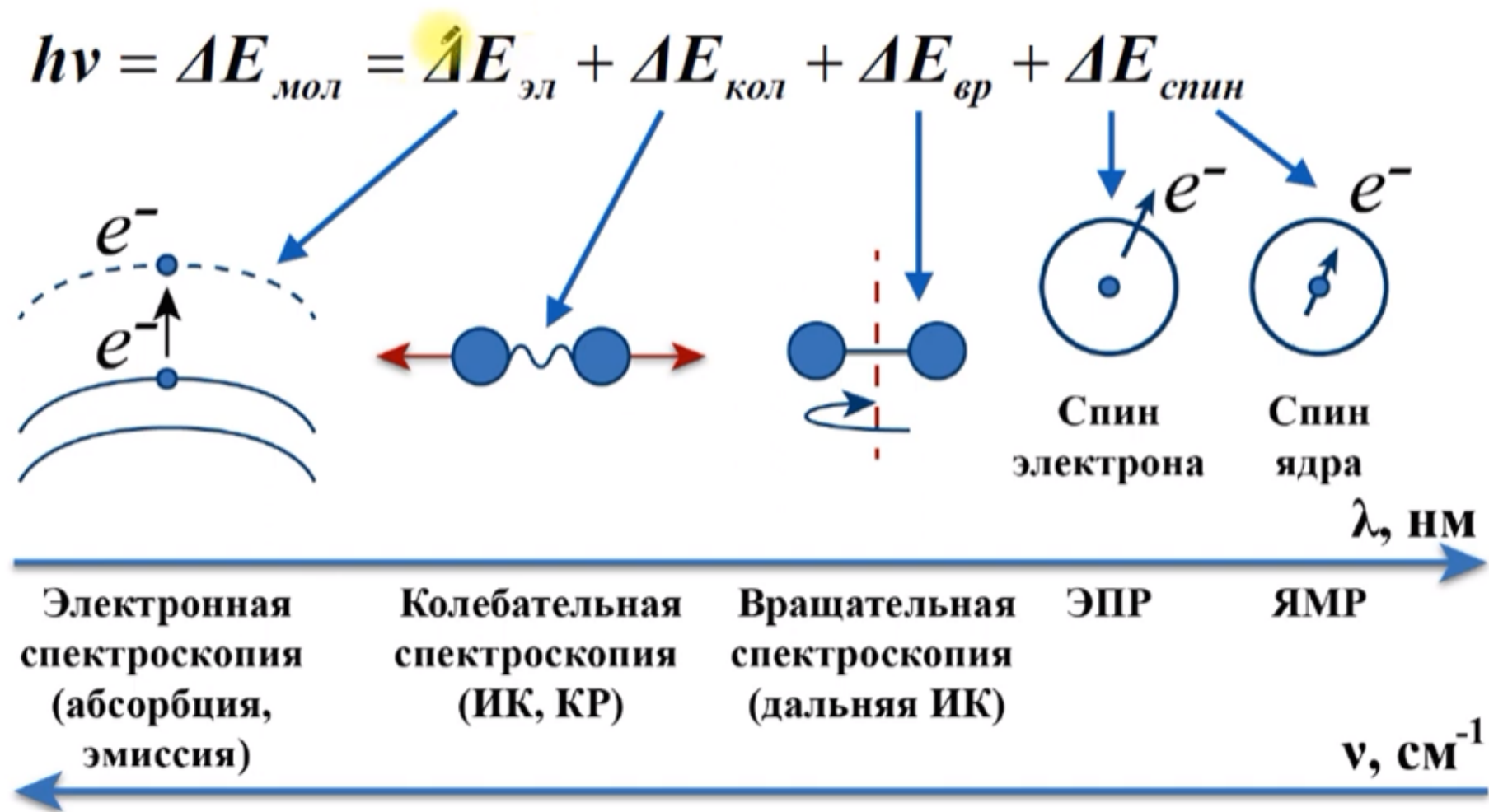


$$E^{\text{вр}}_{j,j+1} \sim 10^{-5} - 10^{-3} \text{ эВ} = 10^{-3} - 0,1 \text{ кДж/моль}$$

$$E^{\text{кол}}_{v,v-1} \sim 10^{-3} - 10^{-1} \text{ эВ} = 0,1 - 10 \text{ кДж/моль}$$

$$E^e_{n,n+1} \sim 0,1 - 10^4 \text{ эВ} = 10 - 10^6 \text{ кДж/моль}$$

Изменение энергии молекулы при взаимодействии с квантом э/м излучения



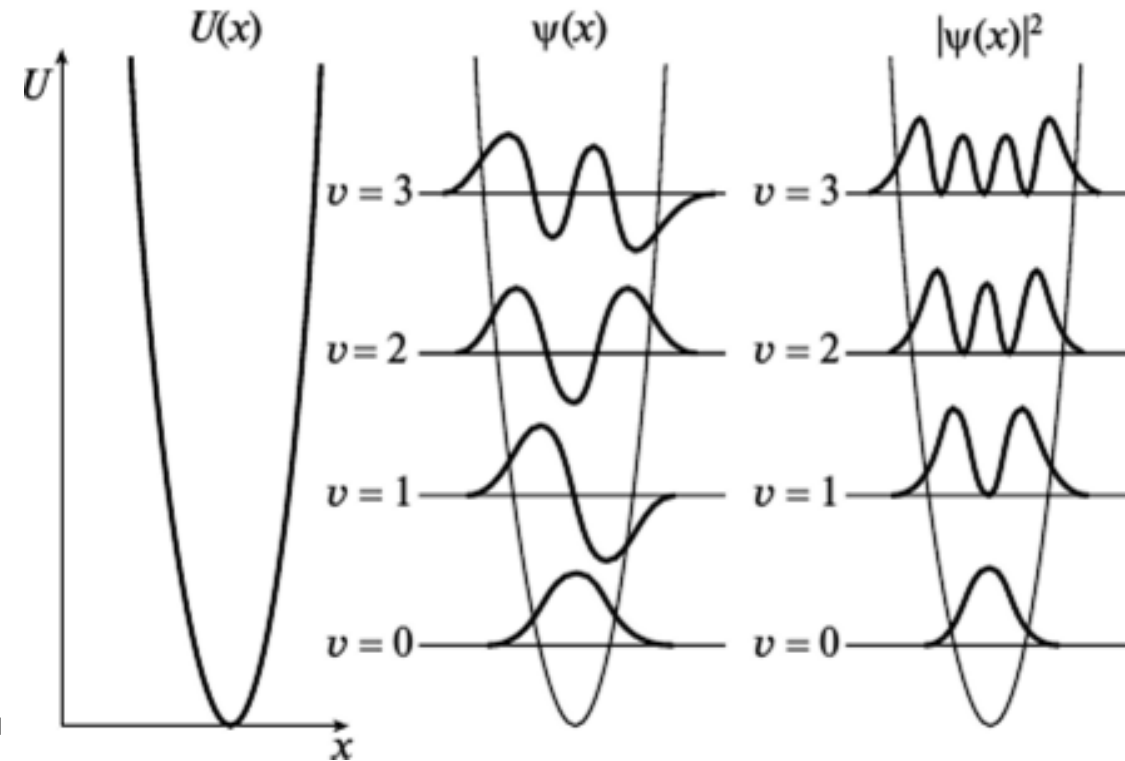
Энергия колебания

Колебательные уровни энергии (значения $E_{\text{кол}}$) можно найти квантованием колебательного движения, которое приближённо считают гармоническим. В простейшем случае двухатомной молекулы (одна колебательная степень свободы, соответствующая изменению межъядерного расстояния r) её рассматривают как гармонический осциллятор; его квантование даёт равноотстоящие уровни энергии:

$$E_{\text{кол}} = h\nu_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)$$

Квантовый линейный гармонический осциллятор: a — классическая потенциальная кривая $U(x)$ (параболическая зависимость потенциальной энергии от смещения); b — волновые функции $\psi(x)$ для $\nu = 0, 1, 2, 3$; v — квадраты модуля волновых функций $|\psi(x)|^2$ на фоне потенциальной кривой и разрешенных уровней энергии квантового осциллятора

$$\Delta E = E(\nu + 1) - E(\nu) = h\omega.$$



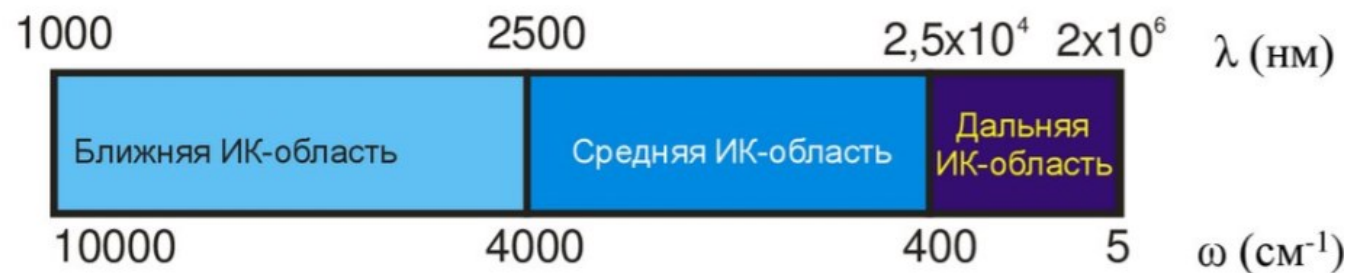
Колебательно-вращательная спектроскопия

Вращательные уровни энергии можно найти квантованием вращательного движения молекулы, рассматривая её как твёрдое тело с определёнными моментами инерции. В простейшем случае двухатомной или линейной многоатомной молекулы её энергия вращения

$$E_{\text{вращ}} = \frac{1}{2} \frac{M^2}{I},$$

где I — момент инерции молекулы относительно оси, перпендикулярной оси молекулы, а M — вращательный момент количества движения. Согласно правилам квантования,

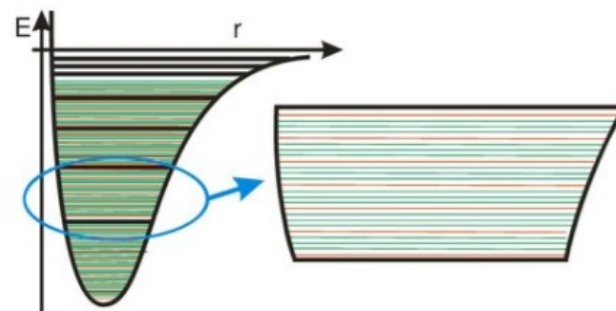
Области электромагнитного излучения



Обертон
Водородная связь
Составные частоты
основных колебаний

Основные частоты.
«Область отпечатков
пальцев»

Связи М-Х
Вращательные
переходы



Колебательно-вращательная
спектроскопия

Область применения

- для идентификации веществ,
- определения отдельных хим. связей и групп в молекулах,
- для исследования внутри- и межмолекулярных взаимодействий,
- различных видов изомерии,
- фазовых переходов,
- водородных связей,
- адсорбирующих молекул и катализаторов,
- для обнаружения микропримесей веществ, загрязняющих окружающую среду
- измерения размера наночастиц,
- исследования распределения напряжений, дислокаций, измерения степени структурного беспорядка в различных твердых веществах,
- определения энергетических диаграмм молекул