

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Московский физико-технический институт
(государственный университет)

Кафедра молекулярной физики

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОГЛОЩЕНИЯ.
КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ
ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ.

Лабораторная работа

Составили: П.Н. Сагуленко
М.М. Нуднова
Е.М. Анохин

Москва
МФТИ
2012

УДК 535.33

Инфракрасная спектроскопия поглощения. Колебательно-вращательные спектры двухатомных молекул: Лабораторная работа/ Сост.: П.Н. Сагуленко, М.М. Нуднова, Е.М. Анохин — М.: МФТИ, 2012. — 26 с.

Работа знакомит с основами абсорбционной молекулярной спектроскопии инфракрасного диапазона на примере двухатомной молекулы монооксида углерода (СО). Дается краткая теория вращательных и колебательно-вращательных спектров. Приводится описание экспериментальной установки, методики регистрации и анализа колебательно-вращательных спектров.

Целью работы является приобретение навыков работы на фурье-спектрометре, изучение вращательной структуры колебательно-вращательного спектра, экспериментальное определение вращательных молекулярных постоянных путем статистической обработки спектроскопических данных.

УДК 535.33

© Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
“Московский физико-технический институт
(государственный университет)”, 2012

Содержание

Введение	4
1. Введение в теорию молекулярных спектров	4
1.1. Вращательные уровни и вращательный спектр	5
1.2. Колебательные уровни и колебательный спектр	7
1.3. Колебательно-вращательный спектр	9
1.4. Интенсивность линий в спектре	11
1.5. Взаимодействие вращений и колебаний	11
2. Экспериментальная часть	13
2.1. Принципы фурье-спектроскопии	13
2.2. Преимущества фурье-спектроскопии	17
2.3. Конструкция фурье-спектрометров	18
3. Техника безопасности при работе с прибором	20
4. Проведение эксперимента	20
5. Определение молекулярных постоянных	21
6. Контрольные вопросы	24

ВВЕДЕНИЕ

Инфракрасная (ИК) спектроскопия используется в различных областях науки как мощный и универсальный физический метод исследования строения вещества и механизмов физико-химических процессов. Этот метод особенно удобен для решения задач определения структуры сложных органических молекул, таких как, например, полимеры и биомолекулы. Широко применяется ИК-спектроскопия для качественного и количественного анализа в химии и экологических приложениях, для исследования механизма и кинетики сложных химических реакций. Классическим применением ИК-спектроскопии (как и спектроскопии видимого и УФ-диапазонов) является определение структуры энергетических уровней молекул и связанных с этой структурой молекулярных постоянных. Эти данные используются для расчетов термодинамических функций веществ и констант равновесия химических реакций.

В данной работе по результатам измерения положения линий вращательной структуры колебательно-вращательного спектра молекулы окиси углерода (CO) определяются вращательные постоянные $B_{n''}$ для нулевого и $B_{n'}$ для первого колебательных уровней основного электронного состояния, постоянная центробежного растяжения D_e и величина колебательного кванта ω_e .

1. ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРИЮ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СПЕКТРОВ

Расстояние между вращательными энергетическими уровнями для типичной двухатомной молекулы составляет $1-10 \text{ см}^{-1}$, в то время как расстояние между ее колебательными уровнями близко к $10^3-10^4 \text{ см}^{-1}$. Так как энергии двух этих систем настолько различны, то в первом приближении можно считать их независимыми, то есть считать, что колебания молекулы не влияют на ее вращательные состояния и наоборот. Такое приближение равносильно предположению о том, что колебательно-вращательная энергия есть сумма отдельных энергий:

$$E = E_{\text{кол}} + E_{\text{вращ}}. \quad (1)$$

Излучательный спектр молекулы формируется переходами, энергия которых равна разнице энергий молекулы в верхнем и нижнем состояниях. При независимом рассмотрении колебательного и вращательного движений энергию такого излучения можно записать как

$$h\nu = E' - E'' = \Delta E_{\text{кол}} + \Delta E_{\text{вращ}}. \quad (2)$$

Здесь и далее величины, относящиеся к верхнему уровню, обозначены одним штрихом, а величины, относящиеся к нижнему, — двумя штрихами. Изменение колебательной энергии обычно сопровождается изменением вращательной энергии. Именно такие спектры называют колебательно-вращательными. Расположение полос в колебательно-вращательных спектрах определяется величиной изменения колебательной энергии $E_{\text{кол}}$, а положение отдельных линий в полосе — величиной изменения вращательной энергии $E_{\text{вращ}}$.

Для понимания структуры колебательно-вращательного спектра нам необходимо понять расположение колебательных и вращательных уровней в молекуле.

1.1. Вращательные уровни и вращательный спектр

Рассмотрим вращательное движение молекулы. В первом приближении можно считать, что молекула представляет собой жесткий ротор, то есть расстояние между атомами молекулы не зависит от энергии ее вращения, которая определяется следующим выражением:

$$E = \frac{1}{2}I\omega^2 = \frac{p^2}{2I}, \quad (3)$$

где ω — круговая частота вращения, I — момент инерции молекулы и $p = I\omega$ — момент количества движения. Согласно квантовой механике, квадрат момента количества движения может принимать лишь дискретные значения:

$$p^2 = \frac{h^2}{4\pi^2}j(j+1), \quad (4)$$

где величина $j = 0, 1, 2, \dots$ называется вращательным квантовым числом. Учитывая (3), получаем для энергии вращения выражение

$$E_j = \frac{h^2}{8\pi^2I}j(j+1) \quad [\text{Дж}]. \quad (5)$$

В ИК-спектроскопии положение линий в спектре принято выражать в обратных сантиметрах (см^{-1}), формула же (5) приведена в системе СИ. Для того чтобы получить энергию вращательного состояния в

обратных сантиметрах, нужно либо воспользоваться коэффициентом пересчета (основные коэффициенты пересчета энергетических единиц приведены в приложении), либо для расчета энергии пользоваться формулой (6), в которой для вращательной постоянной B используется соотношение $B = \frac{h}{8\pi^2 I c}$ [см⁻¹] (если взять все величины в системе СИ, то размерность получится м⁻¹):

$$\varepsilon_j = \frac{E_j}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 I c} j(j+1) = B j(j+1) \quad [\text{см}^{-1}]. \quad (6)$$

Напомним также, что чисто вращательными спектрами излучения и поглощения могут обладать только линейные молекулы, имеющие ненулевой постоянный дипольный момент. Такому условию удовлетворяют все гетероядерные молекулы. Возможные чисто вращательные переходы определяются правилом отбора:

$$j' - j'' = \Delta j = \pm 1,$$

то есть возможны лишь переходы между соседними вращательными уровнями. Используя выражение для вращательных уровней энергии (5), можно определить энергии (частоты) возможных переходов (излучение $j' \rightarrow j''$ или поглощение $j'' \rightarrow j'$):

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{j'} - \varepsilon_{j''} = 2Bj' \quad [\text{см}^{-1}].$$

Таким образом, чисто вращательный спектр состоит из ряда равноотстоящих (в шкале частот или волновых чисел) линий, расположенных в далекой инфракрасной области. Расстояние между соседними линиями равно $2B$. Рассмотрение вращающейся молекулы как твердого тела (приближение жесткого ротатора) является неточным. В действительности при вращении молекулы расстояние между ядрами увеличивается вследствие центробежного растяжения. Оценить влияние данного эффекта можно посредством введения величины центробежного растяжения D . Тогда вращательные уровни энергии молекулы запишутся в виде

$$\varepsilon_j = B j(j+1) - D j^2(j+1)^2 \quad [\text{см}^{-1}]. \quad (7)$$

Величина D обычно порядка $10^{-6} - 10^{-3}$ см⁻¹ при B около $0.1 - 10^2$ см⁻¹, поэтому поправка на центробежное растяжение сказывается только при больших значениях вращательного квантового числа ($j \gtrsim 10$). Забегая вперед, отметим, что постоянная центробежного

растяжения, так же как и вращательная постоянная, зависит от колебательного квантового числа и обычно обозначается как D_v (B_v).

В таблице 1 для ряда молекул приведены равновесные значения B_e, r_e, α, D_e для минимума потенциальной кривой в основном электронном состоянии (смысл постоянных α и r_e будет понятен из дальнейшего изложения).

Т а б л и ц а 1

Некоторые постоянные двухатомных молекул

Молекула	$B_e, \text{см}^{-1}$	$r_e, \text{Å}$	$\alpha, \text{см}^{-1}$	$D_e \cdot 10^6, \text{см}^{-1}$
H ₂	60.8600	0.741	3.0700	48600.000
HCl	10.5900	1,275	0.3070	532.000
N ₂	1.9980	1.098	0.0170	5.480
I ₂	0.0374	2.685	0.0001	0.005

1.2. Колебательные уровни и колебательный спектр

Для описания колебательного движения атомов в молекуле в основном используются две модели: модель гармонического и ангармонического осциллятора.

Модель гармонического осциллятора является наиболее простой моделью и позволяет корректно описывать положение нижних колебательных уровней молекулы. Энергия уровней в такой модели определяется формулой

$$\varepsilon_v = \bar{\omega}_e \left(v + \frac{1}{2} \right) [\text{см}^{-1}], \quad (8)$$

где $v = 0, 1, 2, \dots$ — колебательное квантовое число, $\bar{\omega}_e$ — собственная частота осциллятора, выраженная в см^{-1} . Для колебательных переходов гармонического осциллятора выполняется простое правило отбора: $\Delta v = \pm 1$. Применяя его, находим, что частота излучения, соответствующего колебательным переходам, не зависит от номера уровня и составляет $\varepsilon_{v+1 \rightarrow v} = \bar{\omega}_e$.

Реальные молекулы не следуют точно законам гармонического осциллятора, и чем больше колебательная энергия молекулы, тем силь-

нее наблюдаемое отличие. Для более точного описания колебательного движения молекулы используется модель ангармонического осциллятора. В рамках данной модели последовательность разрешенных уровней колебательной энергии принимает следующий вид:

$$\varepsilon_v = \bar{\omega}_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \bar{\omega}_e \chi_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \text{ [см}^{-1}\text{]}, \quad (9)$$

где χ_e — постоянная ангармоничности, значение которой всегда мало и положительно (~ 0.01). Из этого соотношения видно, что с ростом номера колебательного уровня расстояние между энергетическими уровнями уменьшается, т.е. они сгущаются. Рис. 1 иллюстрирует приведенные рассуждения на типичном примере кривой потенциальной энергии и колебательных уровней для двухатомной молекулы.

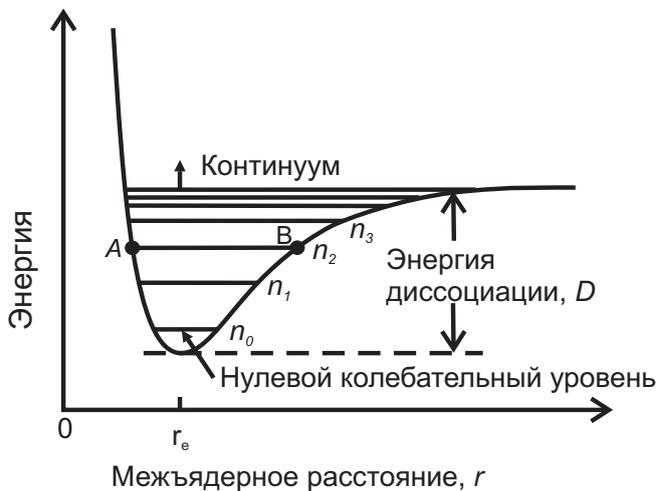


Рис. 1. Вид кривой потенциальной энергии и схема колебательных уровней двухатомной молекулы

Правила отбора для ангармонического осциллятора имеют вид: $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$. То есть в модели ангармонического осциллятора разрешены не только одноквантовые ($\Delta v = \pm 1$), как в модели гармонического осциллятора, но и многоквантовые ($|\Delta v| > 1$) переходы. Вероятность многоквантовых переходов быстро уменьшается с ростом

количества передаваемых квантов, и сколь-нибудь заметной интенсивностью обладают лишь линии с $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3$.

1.3. Колебательно-вращательный спектр

Как мы уже упоминали, в первом приближении колебания и вращения можно рассматривать независимо и пренебречь колебательно-вращательным взаимодействием. В таком приближении энергия молекулы запишется в виде

$$\varepsilon_{j,v} = Bj(j+1) + \bar{\omega}_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \bar{\omega}_e \chi_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad [\text{см}^{-1}], \quad (10)$$

Правила отбора для комбинированных переходов те же, что и для колебательных и вращательных переходов в отдельности:

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots; \quad \Delta j = \pm 1. \quad (11)$$

Переходы с $\Delta j = 0$ практически не имеют места в двухатомных молекулах, то есть колебательный переход всегда сопровождается вращательным.

Аналитическое выражение для положения спектральных линий можно получить, используя правила отбора (11) и выражение для энергии уровней (10). Для перехода $v = 0 \rightarrow v = 1$ в общем случае имеем

$$\Delta \varepsilon_{j',v} = \varepsilon_{j',v=1} - \varepsilon_{j'',v=0} = \bar{\omega}_e(1 - 2\chi_e) + B(j' - j'')(j' + j'' + 1).$$

Следует отметить, что совпадение величины B верхнего и нижнего колебательных состояний является следствием нашего предположения о независимости колебаний и вращений молекулы.

Учитывая, что $\Delta j = \pm 1$, получаем

$$1) \quad \Delta j = +1, \Delta \varepsilon_{j,v} = \bar{\omega}_e(1 - 2\chi_e) + 2B(j'' + 1), \quad j'' = 0, 1, 2, \dots; \quad (12)$$

$$2) \quad \Delta j = -1, \Delta \varepsilon_{j,v} = \bar{\omega}_e(1 - 2\chi_e) - 2B(j' + 1), \quad j' = 0, 1, 2, \dots \quad (13)$$

Удобно скомбинировать оба этих выражения в одно:

$$\Delta \varepsilon_{j,v} = \bar{\omega}_e(1 - 2\chi_e) + 2Bm, \quad m = \pm 1, \pm 2, \dots, \quad (14)$$

где m положительно для $\Delta j = +1$ и отрицательно для $\Delta j = -1$.

Уравнение (14) и определяет вид комбинированного колебательно-вращательного спектра. Он будет состоять из линий, эквидистантно расположенных (на расстоянии $2B$) с двух сторон от центра полосы $\bar{\omega}_e(1 - 2\chi_e)$, причем в самом центре линии не будет ($m \neq 0$). Линии, расположенные с низкочастотной стороны от центра и соответствующие отрицательному значению m ($\Delta j = -1$), называются P -ветвью, а линии с высокочастотной стороны от центра и соответствующие положительному значению m ($\Delta j = +1$) колебательно-вращательных переходов. На рис. 2 схематически изображен вид спектра двухатомной молекулы, состоящей из P - и R -ветвей.

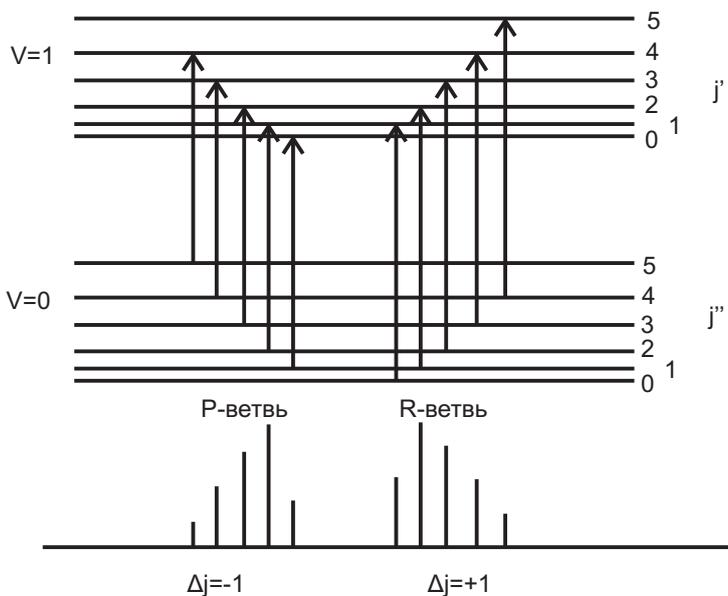


Рис. 2. Формирование P - и R -ветвей колебательно-вращательно спектра двухатомной молекулы

Отдельные линии ветвей принято характеризовать значением j нижнего состояния, располагаемым в качестве индекса при буквах P и R , обозначающих ветвь.

1.4. Интенсивность линий в спектре

На рис. 2, в его нижней части, показано схематическое распределение интенсивности линий в P - и R -ветвях, оно характерно тем, что с увеличением квантового числа j интенсивность вращательных линий сначала возрастает, потом постепенно падает. Такое распределение интенсивностей связано главным образом с особенностью заселенности вращательных состояний.

Для равновесных условий заселенность энергетических уровней определяется распределением Больцмана:

$$n_i = n_0 \frac{g_i}{g_0} \exp\left(-\frac{\Delta E_i}{kT}\right), \quad (15)$$

здесь n_i, n_0 — число молекул в i -м и нулевом энергетическом состоянии, ΔE_i — разница энергий между этими состояниями, g_i, g_0 — статистические веса состояний, k — постоянная Больцмана, T — температура.

Статистический вес вращательного состояния с квантовым числом j равен $g = 2j + 1$, а распределение по вращательным состояниям имеет вид

$$n_j = n_0(2j + 1) \exp\left(-\frac{\Delta E_j}{kT}\right). \quad (16)$$

Таким образом, можно сказать, что рост интенсивности спектральных линий при малых j связан с линейным ростом степени вырождения вращательных уровней. Дальнейший же спад определяется экспоненциально низкой заселенностью высоких энергетических уровней.

1.5. Взаимодействие вращений и колебаний

До этого момента мы предполагали, что колебания и вращения происходят совершенно независимо друг от друга. Однако в течение одного оборота молекула совершает около тысячи колебаний, и поэтому длина связи при вращении постоянно меняется. При гармонических колебаниях средняя длина связи $r_{\text{ср}}$ будет равна равновесной r_e , а в случае ангармонических средняя длина связи будет увеличиваться с ростом номера колебательного уровня, что очевидно приведет к зависимости вращательной постоянной от величины колебательной энергии.

Значение B в верхнем колебательном состоянии всегда меньше, чем в нижнем, так как r_{cp} увеличивается с ростом колебательной энергии, а $B \sim 1/r_{\text{cp}}^2$. Зависимость вращательной постоянной от квантового числа v с высокой точностью описывается формулой

$$B_v = B_e - \alpha \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad (17)$$

где α — константа, которая мала по сравнению с B_e , так как изменение расстояния между ядрами в результате возбуждения колебательных состояний мало по сравнению с самим межъядерным расстоянием.

Для основного колебательного перехода $v = 0 \rightarrow v = 1$ достаточно знать две величины B_0 и B_1 , причем, как мы уже говорили, $B_0 > B_1$. Для такого перехода

$$\Delta \varepsilon_{j',v} = \varepsilon_{j',v=1} - \varepsilon_{j'',v=0} = \bar{\omega}_e(1 - 2\chi_e) + B_1 j'(j' + 1) - B_0 j''(j'' + 1) \quad [\text{см}^{-1}]. \quad (18)$$

Рассмотрим два случая:

$$\begin{aligned} 1) \quad \Delta j = +1, j' = j'' + 1, \\ \Delta \varepsilon = \bar{\nu}_R = \bar{\omega}_e(1 - 2\chi_e) + (B_1 + B_0)(j'' + 1) + \\ + (B_1 - B_0)(j'' + 1)^2 \quad [\text{см}^{-1}], \\ j'' = 0, 1, 2, \dots; \end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} 2) \quad \Delta j = -1, j'' = j' + 1 \\ \Delta \varepsilon = \bar{\nu}_P = \bar{\omega}_e(1 - 2\chi_e) - (B_1 + B_0)(j' + 1) + \\ + (B_1 - B_0)(j' + 1)^2 \quad [\text{см}^{-1}], \\ j' = 0, 1, 2, \dots, \end{aligned} \quad (20)$$

где символами $\bar{\nu}_R$ и $\bar{\nu}_P$ обозначены волновые числа линий P - и R -ветвей соответственно. Как и ранее, удобно скомбинировать оба этих выражения в одно:

$$\bar{\nu}_{P,R} = \bar{\omega}_e(1 - 2\chi_e) + (B_1 + B_0)m + (B_1 - B_0)m^2, \quad m = \pm 1, \pm 2, \dots, \quad (21)$$

где положительные значения m относятся к R -ветви, а отрицательные — к P -ветви.

Так как $B_1 < B_0$, последний член в (21), независимо от знака m , всегда отрицателен, и его влияние на спектр состоит в том, что с ростом m вращательные линии R -ветви все более сближаются, а линии P -ветви (m отрицательно) отдаляются друг от друга. Обычно B_1 и B_0 различаются незначительно и указанный эффект заметен лишь для высоких значений m .

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Регистрация колебательно-вращательного спектра молекулы CO производится с помощью инфракрасного спектрофотометра "Bruker-IFS45". Для исследований используется стандартная газовая кювета длиной 100 мм, наполненная смесью окиси углерода с воздухом (возможны различные составы исследуемой смеси). Окна кюветы выполнены из кристаллического фторида бария BaF_2 , прозрачного для ИК-излучения с длиной волны $\lambda < 12$ мкм.

2.1. Принципы фурье-спектроскопии

Принципиальная схема прибора изображена на рис. 3. В её основе лежит интерферометр (здесь — интерферометр Майкельсона как наиболее распространенный среди используемых во FTIR-спектроскопии). При монохроматическом освещении входного отверстия интерферометра и при равномерном перемещении подвижного зеркала со скоростью v приемником излучения, расположенным за выходной диафрагмой интерферометра, будет регистрироваться переменный сигнал $\Phi(x)$, соответствующий прохождению через выходную диафрагму интерферометра максимумов и минимумов интерференционной картины:

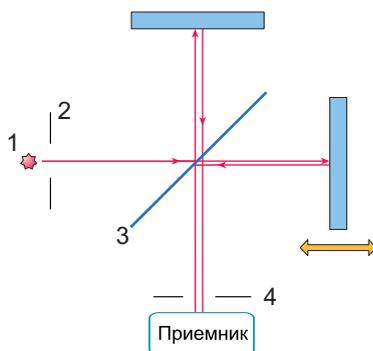


Рис. 3. Принцип работы фурье-спектрометра на основе интерферометра Майкельсона. 1 – источник излучения, 2 – входная диафрагма, 3 – светоделитель, 4 – выходная диафрагма

$$\Phi(x) \sim B \cos^2(\pi\nu x) = \frac{B}{2}(1 + \cos(2\pi\nu x)). \quad (22)$$

Здесь B — яркость светового потока на входе в интерферометр, x — разность хода, равная удвоенной величине перемещения зеркала L и линейно зависящая от времени (при равномерной скорости движения зеркала), ν — частота излучения в см^{-1} . С учетом (22) переменная составляющая зарегистрированного сигнала равна

$$\Phi(x) = \Phi_0 \cos(2\pi\nu x) = \Phi_0 \cos(2\pi ft),$$

где $f = \nu v = v/\lambda$ — частота модуляции. Таким образом, при монохроматическом освещении входной щели интерферометра приемник излучения регистрирует синусоидальный сигнал, интенсивность которого пропорциональна интенсивности сигнала на входе интерферометра, а частота зависит от скорости передвижения зеркала и от длины волны излучения. Например, для зеленой линии ртути ($\lambda = 546$ нм) при скорости передвижения зеркала $v = 10^{-3}$ мм/с, частота модуляции равна 1.83 Гц. Такой тип модуляции сигнала получил название интерференционной модуляции. Если входное отверстие интерферометра освещено излучением, имеющим в составе несколько монохроматических компонент, приемником регистрируется суммарный сигнал всех компонент. Если входное отверстие интерферометра освещено излучением с непрерывным спектром, занимающим область частот от ν_1 до ν_2 , то сигнал, регистрируемый приемником, имеет вид

$$\Phi(x) \sim \int_{\nu_1}^{\nu_2} B_\nu(\nu) \cos(2\pi\nu x) d\nu,$$

где $B_\nu(\nu)$ — спектральная яркость. Данное выражение является фурье-преобразованием функции $B_\nu(\nu)$. Спектральная яркость излучения (то есть фактически спектр излучения) восстанавливается с помощью обратного преобразования Фурье зарегистрированного сигнала:

$$B_\nu(\nu) = 2 \int_0^{2L} \Phi(x) \cos(2\pi\nu x) dx. \quad (23)$$

Если бы была возможность при регистрации сигнала изменять разность хода в пределах от $-\infty$ до $+\infty$, то первоначальный спектр вос-

становившаяся бы без искажений преобразованием

$$B_\nu(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(x) \cos(2\pi\nu x) dx.$$

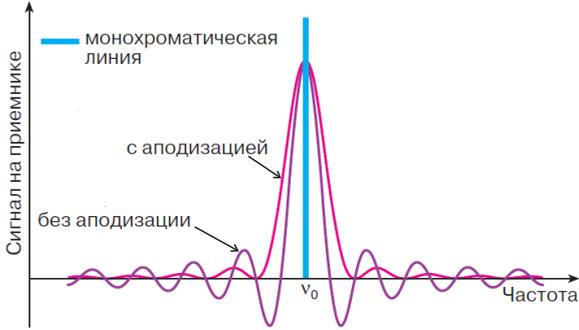


Рис. 4. Аппаратная функция фурье-спектрометра. Аппаратная функция улучшается, если использовать аподизирующую функцию $D(x)$

Однако в реальных приборах максимальная разность хода ограничена величиной перемещения зеркала L и меняется в пределах от 0 до $2L$, поэтому при восстановлении спектра производится преобразование (23). При этом вместо первоначальной монохроматической линии восстановленный спектр имеет линию конечной ширины $a(\nu)$. Это спектральное распределение, как и в случае щелевых спектральных приборов, принято называть аппаратной функцией. Выражение (23) можно представить в виде

$$B_\nu(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(x) D(x) \cos(2\pi\nu x) dx,$$

где $D(x)$ — прямоугольная функция вида

$$D(x) = \begin{cases} 0, & \text{если } x \in (-\infty; 0) \cup (2L; +\infty), \\ 1, & \text{если } x \in [0; 2L]. \end{cases} \quad (24)$$

Аппаратная функция при этом имеет вид

$$a(\nu) = 4L \frac{\sin(2\pi\nu 2L)}{2\pi\nu 2L}.$$

Аппаратную функцию можно улучшить, если вместо прямоугольной функции (24) взять функцию другого вида. Данный прием называется аподизацией. Если $D(x)$ имеет вид треугольника (рис. 4), то аппаратная функция имеет дифракционный вид, как и в случае щелевых спектральных приборов:

$$a(\nu) = 2L \frac{\sin^2(\pi\nu 2L)}{(\pi\nu 2L)^2}.$$

Однако, как видно из рис. 4, ослабление побочных максимумов влечет за собой ухудшение разрешения – расширяется контур аппаратной функции. Ширина аппаратной функции и, следовательно, разрешение фурье-спектрометра, зависят от вида аподизирующей функции. При треугольной аподизации ширина аппаратной функции равна $\delta\nu = \frac{1}{2L}$. Отсюда теоретическая разрешающая сила равна $\nu/\delta\nu = 2L\nu$. Таким образом, как и в дифракционных спектральных приборах, разрешающая сила пропорциональна максимальной разности хода. Оказывается, что разность хода можно делать сколь угодно большой только при достаточно малом входном отверстии. При конечном размере входной диафрагмы после отражения от коллиматора возникают пучки, непараллельные оптической оси прибора. Из-за разного наклона разность хода для таких пучков оказывается немного различной, что приводит к уширению аппаратной функции прибора. Чтобы ослабить этот эффект, приходится уменьшать входную диафрагму, однако уменьшение диафрагмы приводит к ослаблению сигнала и, следовательно, к ухудшению отношения сигнал/шум в спектре. На практике часто именно минимально возможная диафрагма и определяет спектральное разрешение. Таким образом, реальное предельное разрешение фурье-спектрометров очень часто определяется энергетическими условиями: яркостью источника излучения, светосилой, чувствительностью приемника излучения и т.п. В современных приборах высокого класса, снабженных стандартными источниками излучения для измерения спектров поглощения, предельное разрешение составляет около 0.002 см^{-1} .

2.2. Преимущества фурье-спектроскопии

Преимущества фурье-спектроскопии перед другими спектроскопическими методами, использующими разложение в спектр, определяются прежде всего энергетическими выигрышами, получившими название выигрыша Жакино и выигрыша Фелжетта.

Первый обусловлен тем, что у фурье-спектрометров входное отверстие гораздо больше, чем у дисперсионных приборов, свет в которые попадает через узкую входную щель. Этот выигрыш проиллюстрирован на рис. 5, он может достигать сотен раз.

Второй выигрыш (Фелжетта) связан с тем, что в обычных спектрометрах регистрируется каждый спектральный интервал поочередно, в то время как в фурье-спектрометрах время регистрации каждого спектрального интервала равно времени регистрации всего спектра. Выигрыш Фелжетта пропорционален M , где M – число разрешаемых интервалов в зарегистрированном спектре. Причину его возникновения можно понять из сравнения выходных частей систем на рис. 5, а его величина также достигает сотен раз. Оба фактора вместе могут давать выигрыш в величине регистрируемой энергии в четыре порядка.

Одним из преимуществ метода является независимость спектрального разрешения от размеров оптических элементов. Трудно ожидать, что размеры дифракционных решеток или тем более призм будут больше 50 см. Таким образом, естественным пределом разрешения приборов, использующих пространственную дисперсию, является величина 0.02 см^{-1} . В то же время уже сейчас налажен серийный промышленный выпуск фурье-спектрометров с разрешением до 0.002 см^{-1} .

Поскольку фурье-спектрометры не требуют очень узких входных и выходных щелей, требования к созданию оптических схем без аберраций при их конструкции сильно снижаются. По этой причине становится возможным создание оптических схем с большим отношением диаметра объектива к его фокусу (относительным отверстием), обычно 1:3, что делает такие приборы более компактными при одинаковой светосиле по сравнению со щелевыми. Такое преимущество оказывается тем более важным, что для обеспечения максимально широкого спектрального диапазона в спектральных приборах обычно применяется зеркальная оптика, для которой безаберрационные схемы создавать труднее, чем при использовании линз.

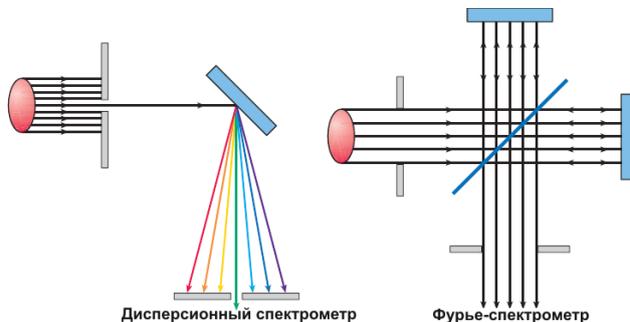


Рис. 5. Иллюстрация преимуществ фурье-спектроскопии перед дифракционными приборами

2.3. Конструкция фурье-спектрометров

Типичная оптическая схема фурье-спектрометра использует интерферометр Майкельсона (рис. 6). Прошедший через входную диафрагму свет падает на коллиматорное зеркало K_1 и параллельным пучком направляется на светоделитель D . Светоделитель обычно представляет собой прозрачную плоскопараллельную пластину с покрытием.

Идеальный светоделитель должен отражать и пропускать ровно по 50% света и не иметь поглощения во всей спектральной области работы прибора. Отклонение от этого требования снижает эффективность его работы. Однако реализовать такое требование очень трудно, особенно в инфракрасной области спектра, где длина волны может меняться в десятки раз. Поэтому в фурье-спектрометрах используют сменные светоделители. Область работы каждого светоделителя бывает достаточно широкой: она обычно допускает пятикратное изменение длины волны, что гораздо больше, чем для призм или дифракционных решеток. В области низких частот, когда длина волны превышает 25 мкм (микроволновая область), в качестве светоделителей используют полимерные пленки.

После светоделителя прошедший и отраженный пучки попадают на отражающие зеркала M_1 и M_2 , требования к качеству и стабильности которых в интерферометрах очень высоки: их поверхность не должна отклоняться от идеальной более чем на $1/20$ длины волны, отвеча-

ющей коротковолновой границе работы прибора. В последнее время вместо плоских пластин стали использовать тетраэдрические отражатели, составленные из трех взаимно перпендикулярных пластин. Такая конструкция позволила снизить требование к стабильности, поскольку для тетраэдрического отражателя падающий и отраженный лучи остаются параллельными при его наклонах.

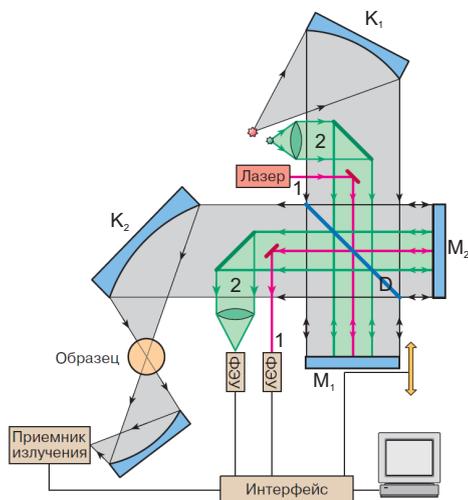


Рис. 6. Схема устройства фурье-спектрометра

Выходящее из интерферометра излучение фокусируется зеркальным объективом K_2 в месте, куда помещается образец, если исследуются спектры поглощения. После этого свет фокусируется на приемнике излучения.

Важным элементом оптической схемы является система измерения разности хода между зеркалами интерферометра (на рис. 6 обозначена цифрой 1). Для этой цели в него вводится излучение одномодового лазера (обычно это лазер He-Ne), которое в прецизионных приборах дополнительно стабилизируется. После прохождения через интерферометр монохроматический пучок генерирует при движении зеркала синусоидальный сигнал на специальном приемнике. Период синусоиды равен длине волны лазерного излучения λ_{las} . Этот сигнал после пре-

образования используется в создании командных импульсов для считывания показаний с приемника излучения в приемно-усилительной системе интерферометра при смещении подвижного зеркала на расстояние, равное λ_{las} или кратное этой величине. Благодаря такой системе фурье-спектрометр становится прибором с высокой точностью измерений частот спектральных линий, причем точность определяется точностью определения частоты генерации опорного лазера.

Иногда в схему встраивается еще один интерферометр — интерферометр белого света (обозначен на рис. 6 цифрой 2). Он используется для определения нулевой разности хода между зеркалами. Дело в том, что для излучения с широким спектральным составом при нулевой разности хода световые колебания всех частот при сложении пучков на выходе интерферометра будут иметь одну и ту же фазу в разных пучках и в этом случае будут складываться амплитуды световых колебаний. Если разность хода велика, разности фаз колебаний для разных частот будут практически случайными и тогда складываются энергии волн с разными частотами, что дает вдвое меньшую освещенность на приемнике излучения, чем в случае сложения синхронизированных волн. По этой причине при перемещении подвижного зеркала в сигнале с приемника интерферометра белого света при нулевой разности хода возникает резкий пик.

3. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ С ПРИБОРОМ

1. Не открывайте кюветное отделение прибора во время получения спектра. Это может вывести из строя приемник излучения спектрометра.
2. При обнаружении искрящих контактов или появлении запаха гари — обесточьте прибор с помощью рубильника общего питания. Сообщите о проблеме преподавателю.

4. ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

1. Убедитесь, что включено общее питание установки (распределительный щиток на стене).
2. Включите компьютер.

3. Запустите водяной насос. Для этого поставьте ручку «обороты» в среднее положение, затем включите его кнопкой «Сеть», при этом не забудьте проконтролировать давление.
4. Включите FTIR-спектрометр с помощью кнопок «IR» и «IFS-45-System», находящихся на левой стороне корпуса спектрометра.
5. Запустите программу взаимодействия с прибором – defspc. Ярлык программы находится на рабочем столе.
6. Установите необходимый режим работы прибора и получите референтный спектр (спектр поглощения без исследуемого образца). Получение референтного спектра осуществляется нажатием левой из трех кнопок с рисунком спектра. Сохраните полученный файл с расширением *.ref*. Полученный спектр автоматически будет вычитаться из спектра исследуемого образца.
7. Поместите образец с исследуемым газом в спектрометр. Снимите спектр образца. Для этого используйте среднюю кнопку с изображением спектров. Сохраните файл с расширением *.abs*.
8. Для просмотра и последующего анализа полученных спектров используется программа Spectrum Manager. С ее помощью определите положения максимумов полученных спектральных линий в *P*- и *R*-ветвях.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОСТОЯННЫХ

В данной работе исследуется вращательная структура основной колебательно-вращательной полосы поглощения молекулы окиси углерода CO. Основная полоса CO соответствует переходам $(v = 0, j'') \rightarrow (v = 1, j')$ в основном электронном состоянии и наблюдается в инфракрасном диапазоне спектра ($\lambda \approx 4.7$ мкм, 2100 см^{-1}).

В исследуемом образце содержится порядка 1% изотопозамещенной окиси углерода $\text{C}^{13}\text{O}^{16}$. Вращательные линии этих более тяжелых молекул сдвинуты относительно более интенсивных линий основного соединения и хорошо наблюдаются в -ветви для $j' > 25$.

Методами статистической обработки экспериментальных данных о положении вращательных линий, описанными ниже, можно определить вращательные постоянные $B_{v''}$ и $B_{v'}$ (в нашем случае B_0 и

B_1), постоянную центробежного растяжения D и нулевую частоту полосы ν_0 . Для определения вращательных постоянных B_0 и B_1 из колебательно-вращательных спектров используются так называемые комбинационные разности $\Delta_2 F(j)$, которые представляют собой разность энергий двух вращательных состояний, расположенных через один вращательный уровень (см. рис. 7). Можно показать, что разности

$$\Delta_2 F'(j) = F'(j+1) - F'(j-1) = \nu_R(j) - \nu_P(j), \quad (25)$$

$$\Delta_2 F''(j) = F''(j+1) - F''(j-1) = \nu_R(j-1) - \nu_P(j+1) \quad (26)$$

связаны с вращательными постоянными B_0 и B_1 следующим образом:

$$\Delta_2 F'(j) = 4B_1 \left(j + \frac{1}{2} \right), \quad (27)$$

$$\Delta_2 F''(j) = 4B_0 \left(j + \frac{1}{2} \right). \quad (28)$$

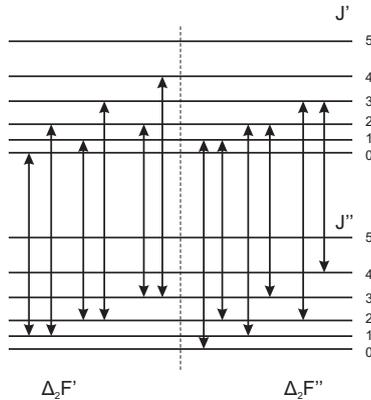


Рис. 7. Определение комбинационных разностей

Напомним, что в обозначениях $\nu_R(j)$ и $\nu_P(j)$ значение j определяет нижний вращательный уровень. Верхний уровень таких переходов будет иметь значение квантового вращательного числа $j+1$ или $j-1$ в зависимости от типа ветви.

Если для ряда значений j вычислить соответствующие комбинационные разности, то можно графически определить B_0 и B_1 с достаточно высокой точностью. Для легких молекул, а также для больших значений j необходимо учитывать постоянную центробежного растяжения D (см. уравнение 7), и тогда

$$\Delta_2 F(j) = (4B - 6D) \left(j + \frac{1}{2}\right) - 8D \left(j + \frac{1}{2}\right)^3 \approx 4B \left(j + \frac{1}{2}\right) - 8D \left(j + \frac{1}{2}\right)^3. \quad (29)$$

Для практических вычислений удобно воспользоваться преобразованным выражением (29):

$$\frac{\Delta_2 F(j)}{\left(j + \frac{1}{2}\right)^2} = 4B - 8D \left(j + \frac{1}{2}\right)^2. \quad (30)$$

Выражение (30) эквивалентно линейному уравнению $y = a + bx$, где

$$x = \left(j + \frac{1}{2}\right)^2; \quad y = \frac{\Delta_2 F(j)}{j + \frac{1}{2}}; \quad a = 4B; \quad b = -8D.$$

Таким образом, построив полученные данные в приведенных координатах, можно определить молекулярные постоянные.

В данной работе предлагается проводить обработку полученных спектров поглощения CO в следующем порядке.

1. В полученном спектре поглощения CO определить частоты перехода для P - и R - ветвей для всех возможных значений j .
2. Для каждого значения j определить комбинационные разности:

$$\Delta_2 F'(j) = \nu_R(j) - \nu_P(j),$$

$$\Delta_2 F''(j) = \nu_R(j - 1) - \nu_P(j + 1).$$

3. Для каждого значения j , исходя из уравнений (27) и (28), определить величины B_1, B_0 .
4. Исходя из уравнений (19) и (20), для частот переходов в P - и R - ветвях определить частоты нулевого перехода ω_e . Оценить погрешность определения ω_e .

5. Построить зависимости

$$\frac{\Delta_2 F'(j)}{\left(j + \frac{1}{2}\right)} = 4B_1 - 8D_1 \left(j + \frac{1}{2}\right)^2,$$

$$\frac{\Delta_2 F''(j)}{\left(j + \frac{1}{2}\right)} = 4B_0 - 8D_0 \left(j + \frac{1}{2}\right)^2.$$

По полученным зависимостям найти величины B_1 , B_0 , D_1 , D_0 .
Оценить погрешности определения искомых величин.

6. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. По полученным в работе спектрам поглощения оцените разрешение используемого прибора. Чем определяется разрешение в данном случае?
2. Оцените величину расщепления в колебательно-вращательном спектре HCl, обусловленную тем, что Cl встречается в виде двух изотопов Cl^{35} и Cl^{37} (в соотношении 3:1, так что эти обе полосы наблюдаются). Считать квант колебания ω_e равным 3000 см^{-1} .
3. Приведите вид интерферограммы излучения 1) монохроматического источника, 2) излучения абсолютно черного тела.
4. Как повлияет на качество интерферограммы неравное разделение излучения источника по пучкам (отличие от 50% коэффициента пропускания светоделителя)?
5. Объясните немонотонность распределения интенсивностей вращательных линий колебательно-вращательного спектра в зависимости от вращательного числа j .
6. Сформулируйте правила отбора в молекулярных спектрах.

Литература

1. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. — М.: Мир, 1985.
2. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Т. 4. Оптика. — М.: Физматлит, 2005.

3. *Лебедева В.В.* Экспериментальная оптика. — М.: Физ. фак. МГУ, 2005.
4. *Зайдель А.Н.* Основы спектрального анализа. — М.: Наука, 1965.
5. *Ельяшевич М.А.* Атомная и молекулярная спектроскопия. — М.: Физматгиз, 1962.
6. *Тонков М.В.* Фурье-спектроскопия — максимум информации за минимум времени //СОЖ. — 2001. — №1.

Переводные множители для различных единиц энергии, используемых в спектроскопии

Ед. измерения	эВ	Дж	эрг	ккал/моль	см ⁻¹	К	Ry
эВ	1	$1.6022 \cdot 10^{-19}$	$1.6022 \cdot 10^{-12}$	23.045	8065.48	11604.5	$7.3498 \cdot 10^{-2}$
Дж	$6.2415 \cdot 10^{18}$	1	10^7	$1.4384 \cdot 10^{20}$	$5.034 \cdot 10^{22}$	$7.243 \cdot 10^{22}$	$4.5873 \cdot 10^{17}$
эрг	$6.2415 \cdot 10^{11}$	10^{-7}	1	$1.4384 \cdot 10^{13}$	$5.034 \cdot 10^{15}$	$7.243 \cdot 10^{15}$	$4.5873 \cdot 10^{10}$
ккал/моль	$4.3393 \cdot 10^{-2}$	$6.9524 \cdot 10^{-21}$	$6.9524 \cdot 10^{-14}$	1	$3.4999 \cdot 10^2$	$5.0356 \cdot 10^2$	$3.1893 \cdot 10^{-3}$
см ⁻¹	$1.2398 \cdot 10^{-4}$	$1.9865 \cdot 10^{-23}$	$1.9865 \cdot 10^{-16}$	$2.8573 \cdot 10^{-3}$	1	1.4388	$9.1127 \cdot 10^{-6}$
К	$8.6173 \cdot 10^{-5}$	$1.3806 \cdot 10^{-23}$	$1.3806 \cdot 10^{-16}$	$1.9859 \cdot 10^{-3}$	$6.9502 \cdot 10^{-1}$	1	$6.3335 \cdot 10^{-6}$
Ry	13.6058	$2.1799 \cdot 10^{-18}$	$2.1799 \cdot 10^{-11}$	$3.1355 \cdot 10^2$	$1.0974 \cdot 10^5$	$1.5789 \cdot 10^5$	1

Учебное издание

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОГЛОЩЕНИЯ.
КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ДВУХАТОМНЫХ
МОЛЕКУЛ.

Лабораторная работа.

Составители:

Сагуленко Павел Николаевич
Нуднова Мария Михайловна
Анохин Евгений Михайлович

Редактор Х.Х. XXXXXX. Корректор Х.Х. XXXXXX

Подписано в печать П.П.ПП. Формат 60× 84 1/16. Усл. печ. л. XX.

Уч.-изд. л. XX. Тираж 100 экз.

Заказ №

Федеральное государственное образовательное бюджетное учреждение
высшего профессионального образования

“Московский физико-технический институт (государственный университет)”

141700, Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский пер., 9

Отдел оперативной полиграфии “ФИЗТЕХ-ПОЛИГРАФ”

141700, Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский пер., 9