

Дополнительное задание к лабораторной работе по ИК-Фурье-спектроскопии:
инверсионное расщепление в спектре молекулы аммиака

1. Зарегистрируйте ИК-спектры молекулы аммиака NH_3 со спектральным разрешением 0.5 и 1 см^{-1} в парах 10-процентного раствора аммиака.

Используя рис. 1, проведите соотнесение линий колебательно-вращательным переходам в молекуле.

По спектру определите вращательную постоянную B , расстояние между колебательными уровнями энергии w_0 и величины инверсионного расщепления колебательных уровней молекулы аммиака ($A_1 + A_0$).

На основе теоретической модели потенциального барьера подберите величины высоты барьера для инверсии U_0 и расстояние $2z_0$ между потенциальными ямами, описывающие полученные из эксперимента данные: w_0 , $A_1 + A_0$.

(Можно провести численный расчет уровней энергии стационарных состояний в потенциальной яме. Вот, например, неплохое описание возможного решения подобной задачи с помощью библиотек Python:

<https://youtube.com/watch?v=ay0zZ8SUMSk&feature=shares>

Там приводится и исходный скрипчик, можно скачать его с github: phys_vid3.ipynb)

Сопоставьте полученные величины z_0 и B с расчетом на основе справочных данных о равновесной геометрии молекулы (длине связи и углу при вершине).

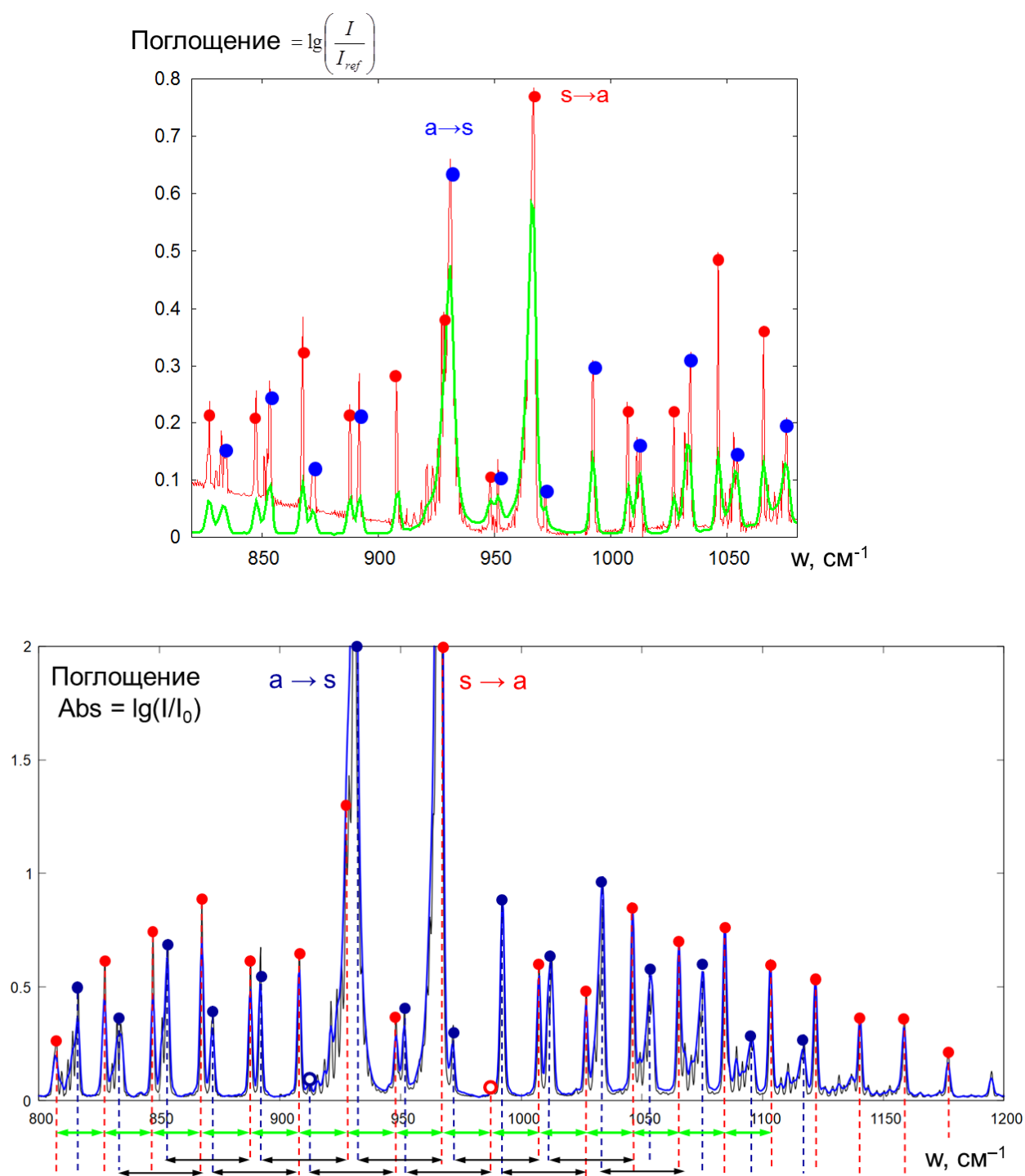


Рис. 1. Спектр поглощения аммиака. Выделены две серии линий, соответствующие переходам из симметричного и антисимметричного состояний.

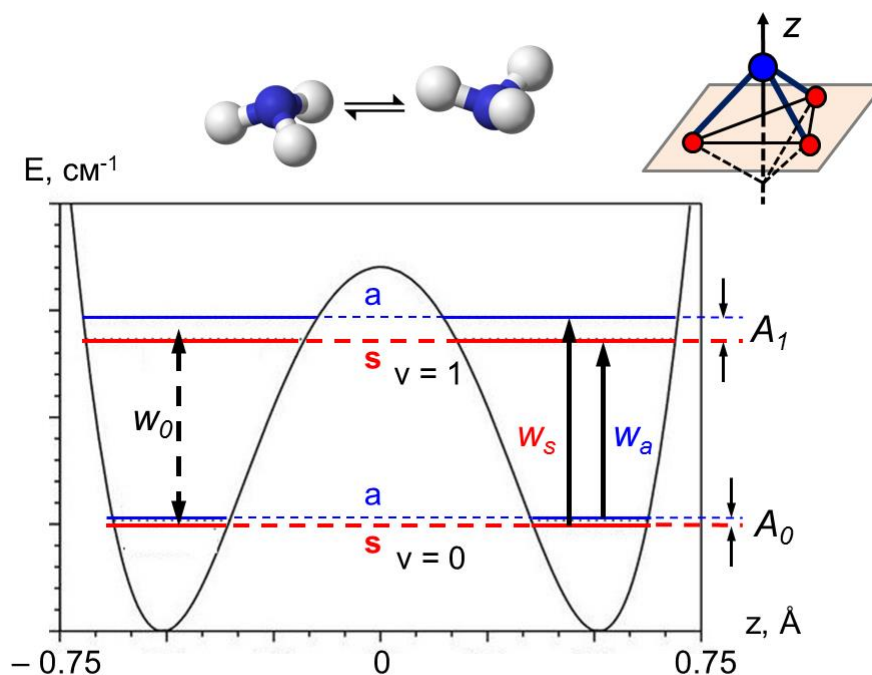


Рис. 2. Схема расщепления колебательных уровней молекулы аммиака из-за ее инверсии и переходы, наблюдаемые в колебательно-вращательном спектре.

Молекула аммиака имеет форму трехгранной пирамиды. Для нее возможны две равновесные конфигурации, получающиеся друг из друга инверсией. Также одну из них можно перевести в другую отражением ядер относительно плоскости, проходящей через атомы Н. Потенциальная энергия является функцией $U(z)$ расстояния z атома N до этой плоскости, ее характерный вид представлен на рис. 2. Около двух положений равновесия будут происходить колебания, которым соответствуют при бесконечно высоком барьере одинаковые уровни энергии в каждой потенциальной яме. Однако при конечной высоте и ширине барьера движения в ямах не будут независимыми, возможно туннелирование между ними, и вместо двух локализованных в каждой яме состояний с одинаковыми энергиями получатся два «размазанных» между ямами собственных состояния.

Вследствие прозрачности потенциального барьера происходит снятие вырождения. Собственные состояния молекулы аммиака являются симметричными (s) или антисимметричными (a) суперпозициями двух эквивалентных состояний, разделенных сравнительно небольшим энергетическим барьером. (Аналогичная ситуация зачастую имеет место для барьеров внутреннего вращения в молекулах.) Расстояние между

получившимися энергетическими уровнями будет тем больше, чем ниже и уже барьер, разделяющий ямы. Так, в квазиклассическом приближении можно получить оценку:

$$A_v = E_{v,a} - E_{v,s} = \frac{h\nu_0}{\pi} \cdot \exp \left\{ -\frac{1}{\hbar} \int_{-z'}^{z'} \sqrt{2M[U(z) - E_v]} dz \right\}.$$

Здесь ν_0 – частота колебаний около положений равновесия $z = \pm z_0$, M – приведенная масса (подразумевается, что рассматриваем движение в системе отсчета, где центр масс молекулы покоится, т.е. в движении участвуют как атомы азота, так и водорода), E_v – энергия рассматриваемого колебательного уровня, а интегрирование производится до значений $\pm z'$, при которых потенциальная энергия $U(z') = E_v$.

Варианты модельных потенциалов для описания инверсии молекулы аммиака:

$$U(z) = U_1 \left[\left(\frac{z}{z_1} \right)^4 - 2 \left(\frac{z}{z_1} \right)^2 \right];$$

$$U(z) = B \operatorname{ch}^{-4}(z/z_1) - C \operatorname{ch}^{-2}(z/z_1) + C - B.$$

Соответствующая частота инверсии молекулы $\nu_i = A_v / h$ не имеет классического аналога, так как ее существование связано с туннельным переходом эффективной частицы через потенциальный барьер (при полной энергии меньшей высоты потенциального барьера). Атом азота более электроотрицательный, он стремится притянуть к себе электроны трех атомов водорода. Поэтому молекула аммиака обладает дипольным электрическим моментом, осциллирующим с частотой инверсии. Так в основном колебательном состоянии она способна излучать или поглощать электромагнитное излучение с частотой около 24 ГГц. Методами радиоастрономии удалось обнаружить поглощение и излучение радиоволн этой частоты молекулами аммиака в межзвездном пространстве. Кроме того, на стимулированном испускании этих волн молекулой NH_3 основан принцип действия аммиачного мазера.

Положение колебательно-вращательных уровней (в см^{-1}) с учетом инверсионного удвоения можно приближенно записать следующим образом:

$$\frac{E_{v,s}}{hc} = w_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) - \frac{A_v}{2} + BJ(J+1) + (C-B)K^2 \text{ для симметричного;}$$

$$\frac{E_{v,a}}{hc} = w_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) + \frac{A_v}{2} + BJ(J+1) + (C-B)K^2 \text{ и антисимметричного состояний.}$$

Молекула аммиака типа симметричного сплюснутого волчка в равновесном состоянии характеризуется двумя различными моментами инерции $I_A = I_B < I_C$ (I_C – момент инерции относительно оси симметрии z , а $I_A = I_B$ – относительно перпендикулярных ей осей). Соответствующие вращательные постоянные $C = \hbar^2 / 2I_C$, $B = A = \hbar^2 / 2I_A$. Полный момент количества движения квантуется по правилу $J^2 \rightarrow \hbar J(J+1)$, а его проекция на ось симметрии z : $J_z \rightarrow \hbar K$, где J, K – целые числа, причем K меняется от $-J$ до J . Энергия вращательного движения молекулы:

$$\frac{E_{rot}}{hc} = \frac{J_x^2}{2I_A} + \frac{J_y^2}{2I_B} + \frac{J_z^2}{2I_C} = \frac{J^2}{2I_B} + \left(\frac{1}{2I_C} - \frac{1}{2I_B} \right) J_z^2 = BJ(J+1) + (C-B)K^2.$$

Действуют следующие правила отбора: $\Delta J = 0, \pm 1$, $\Delta K = 0$. В колебательно-вращательном спектре наблюдается **расщепление линий на две серии** из-за пирамидальной инверсии: осуществляются **только переходы** типа **s→a** и **a→s** поскольку дипольный момент перехода зануляется при переходе между уровнями одинаковой симметрии (т.к. дипольный момент пропорционален z).

Таблица 1. Пики поглощения в спектре аммиака (волновые числа переходов, в см^{-1})

w, 1/см		
807.33	s → a	
816.6	a → s	
827.4	s → a	
833.95	a → s	
847.5	s → a	
853.6	a → s	
867.6	s → a	
872.3	a → s	
887.85	s → a	
892.1	a → s	
908.15	s → a	
(912.2)	a → s	нет пика
928.7	s → a	
931.2	a → s	Q-ветвь
948.05	s → a	
951.7	a → s	
967	s → a	Q-ветвь
971.75	a → s	

(988.0)	$s \rightarrow a$	нет пика
992.05	$a \rightarrow s$	
1007.4	$s \rightarrow a$	
1012.6	$a \rightarrow s$	
1026.8	$s \rightarrow a$	
1033.6	$a \rightarrow s$	
1046.2	$s \rightarrow a$	
1053.6	$a \rightarrow s$	
1065.4	$s \rightarrow a$	
1075.3	$a \rightarrow s$	
1084.3	$s \rightarrow a$	
1095.6	$a \rightarrow s$	
1103.3	$s \rightarrow a$	
1117.25	$a \rightarrow s$	
1121.75	$s \rightarrow a$	

Геометрия молекулы аммиака в равновесии (справочные данные):

длина связи (N – H) 1.0124 Å, угол при вершине пирамиды H–N–H 106.7°.