




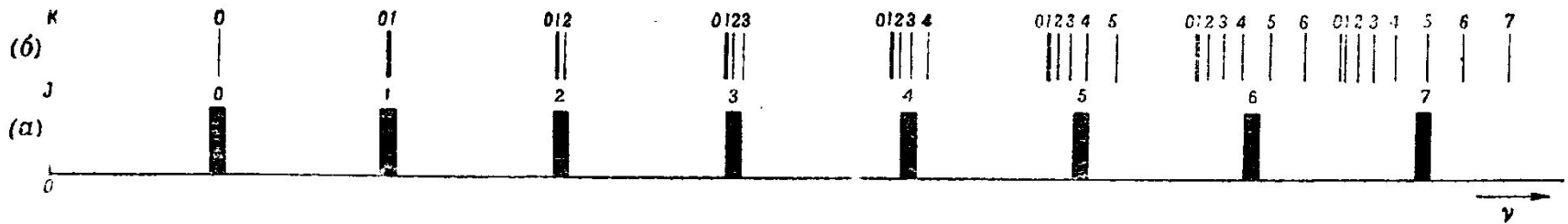
Вращательные спектры



Вращательная спектроскопия — вид микроволновой спектроскопии. Она измеряет поглощение или излучение света молекулами, т.е. изменений в их вращательной энергии.

Вращательные спектры связаны с вращательными переходами между уровнями E'_{vr} и E''_{vr} при фиксированных электронном и колебательном состояниях молекулы. Они характеризуются частотами $\nu = (E'_{vr} - E''_{vr})/h$ в диапазоне 10^4 - 10^6 МГц

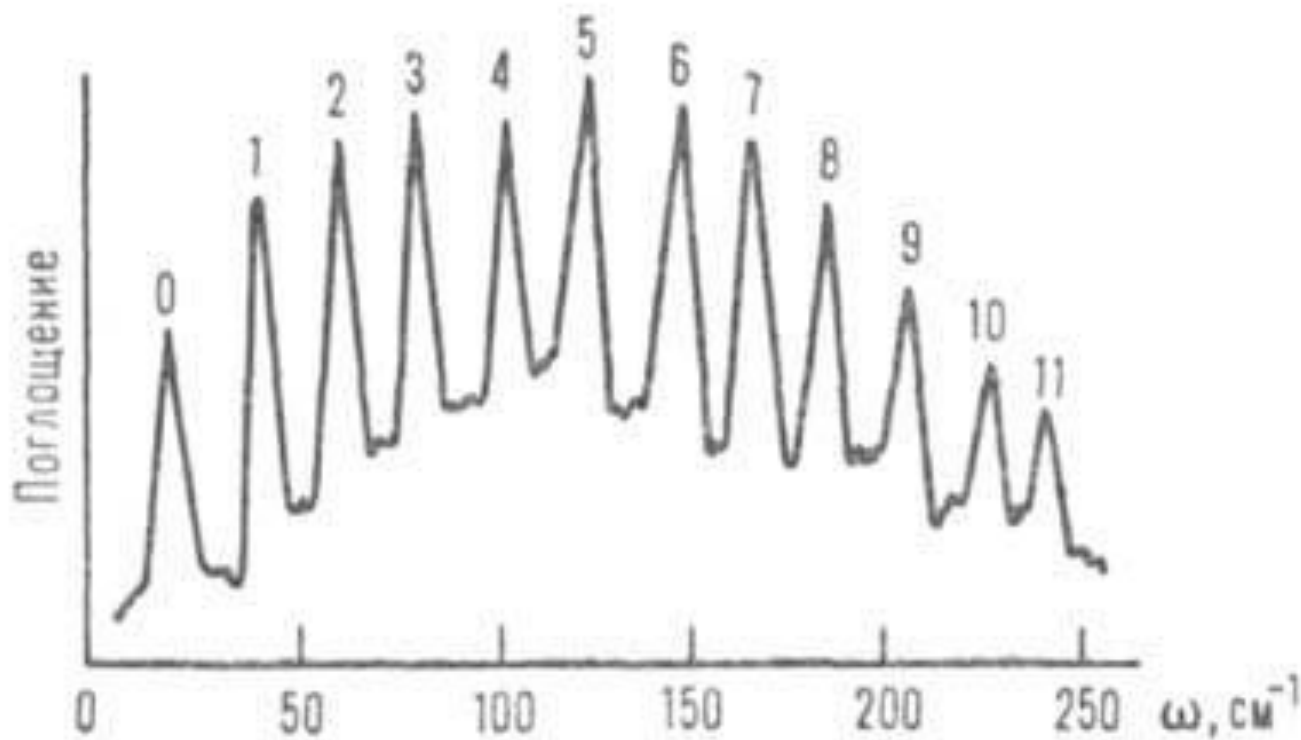
Вращательный спектр симметричного волчка



(а)- Схематический вид спектра при малой дисперсии.

(б)- Тонкая структура отдельных линий . Масштаб тонкой структуры каждой линии значительно больше масштаба, в котором изображено расстояние между последовательными линиями.

Вращательный спектр поглощения молекулы HCl . Над пиками указано соответствующее квантовое число J уровня, с которого происходит переход.



Каждый момент инерции определяется

$$I = \sum_i m_i r_i^2,$$

где m_i -точечная масса, r_i -ее расстояние от оси вращения.

Полный момент кол-ва движения G связан с проекциями момента на главные оси соотношением:

$$G^2 = G_A^2 + G_B^2 + G_C^2$$

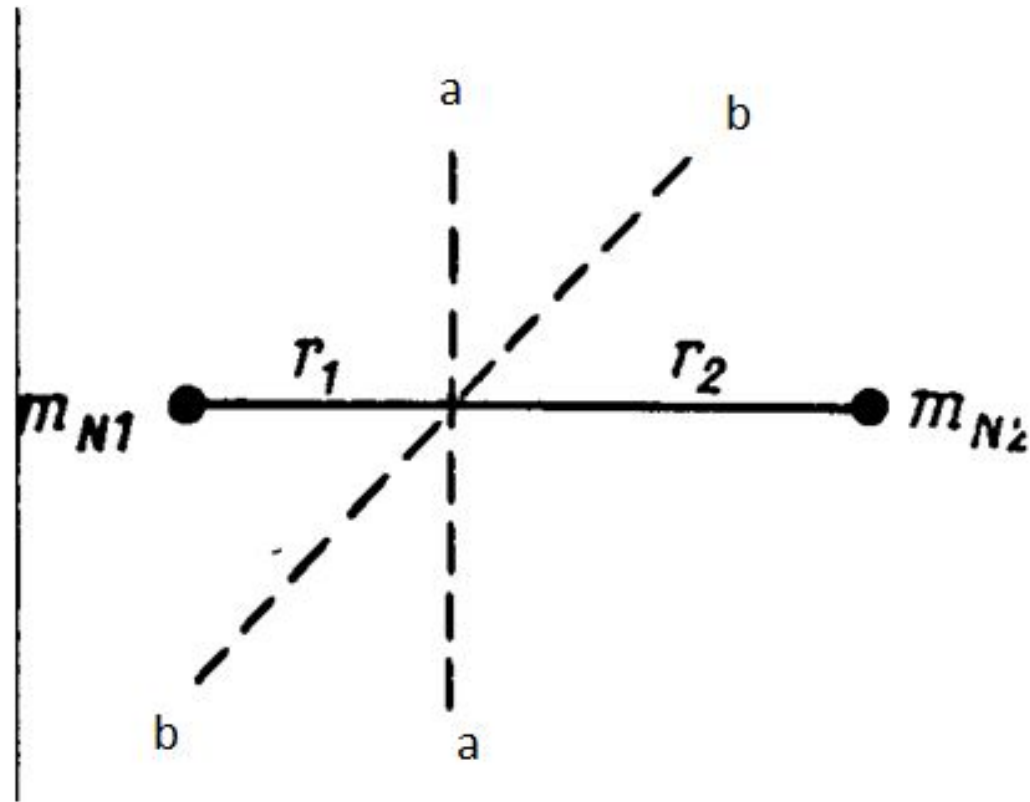
Энергия вращения $E_{\text{вр}}$:

$$E_{\text{вр}} = T_{\text{вр}} = (1/2) \times (G_A^2/I_A + G_B^2/I_B + G_C^2/I_C)$$

МОМЕНТ КОЛИЧЕСТВА ДВИЖЕНИЯ:

$$G^2 = (h^2/4\pi^2)J(J + 1); \quad G_z = (h/2\pi)K,$$

Вращательные спектры двухатомных молекул (N_2 , HCl)



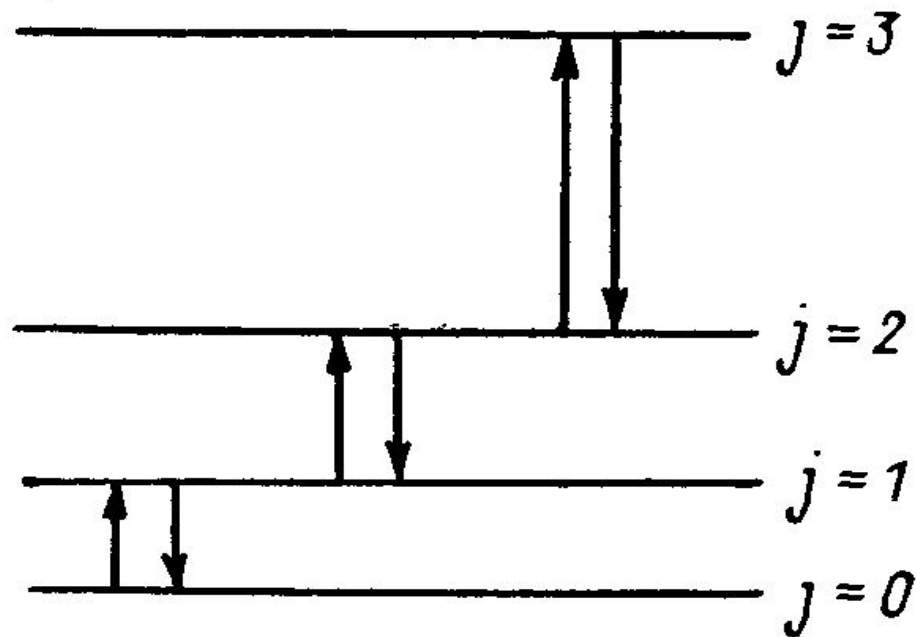
Кинетическая энергия симметричного ротатора:

$$E_K = m_{N1}v_1^2/2 + m_{N2}v_2^2/2,$$

Несколько энергетических состояний жесткого ротатора, описываемых выражением:

$$E_{врj} = \frac{h^2}{8\pi^2I} j(j+1),$$

Энергетические уровни жесткого ротатора и переходы между ними



Общее выражение для частот указанных переходов

$$\nu_{\text{вр}} = \frac{E_{\text{вр}j'} - E_{\text{вр}j''}}{h} = \frac{h}{8\pi^2 I} [j' (j' + 1) - j'' (j'' + 1)],$$

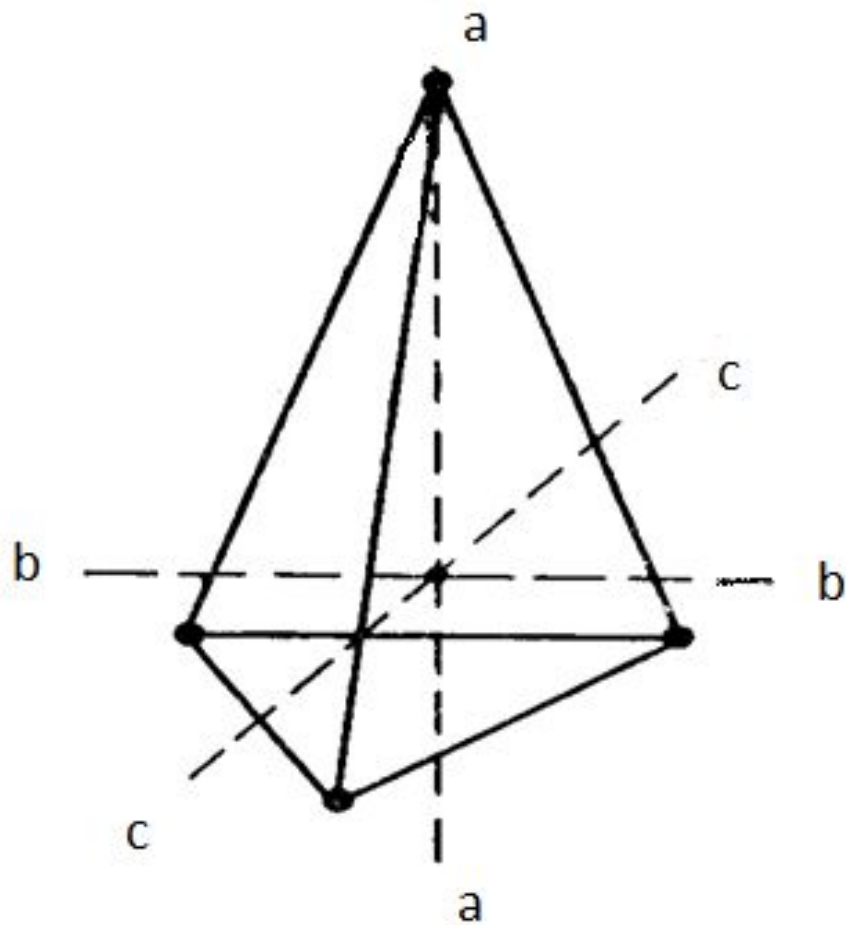
$$B_{\text{вр}} = h/8\pi^2 I$$

$$\Delta\nu_{\text{вр}} = h, 4\pi^2 I = 2B_{\text{вр}}.$$

Реальные молекулы не являются жесткими ротаторами. Действительно, на ядра при вращении действуют центробежные силы, которые изменяют межъядерное расстояние, а следовательно, и момент инерции. Кроме того, в процессе вращения в молекуле могут происходить колебания ядер. Учет этих фактов приводит к следующему более строгому выражению для $E_{\text{вр.}j}$

$$E_{\text{вр.}j} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1) + Cj^2(j+1)^2,$$

Система координат для рассмотрения вращения многоатомных молекул.



**Молекулы типа сферического
волчка (CH_4 , CCl_4 , SF_6)**

$$I_A = I_B = I_C$$

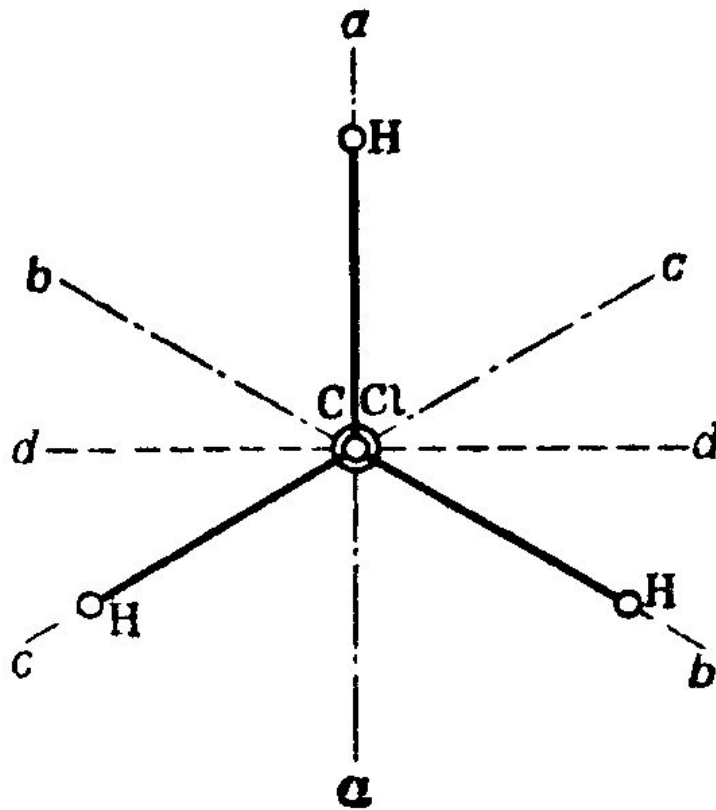
**Молекулы типа симметричного
волчка (CH_3Cl , C_6H_6)**

$$I_A \neq I_B = I_C$$

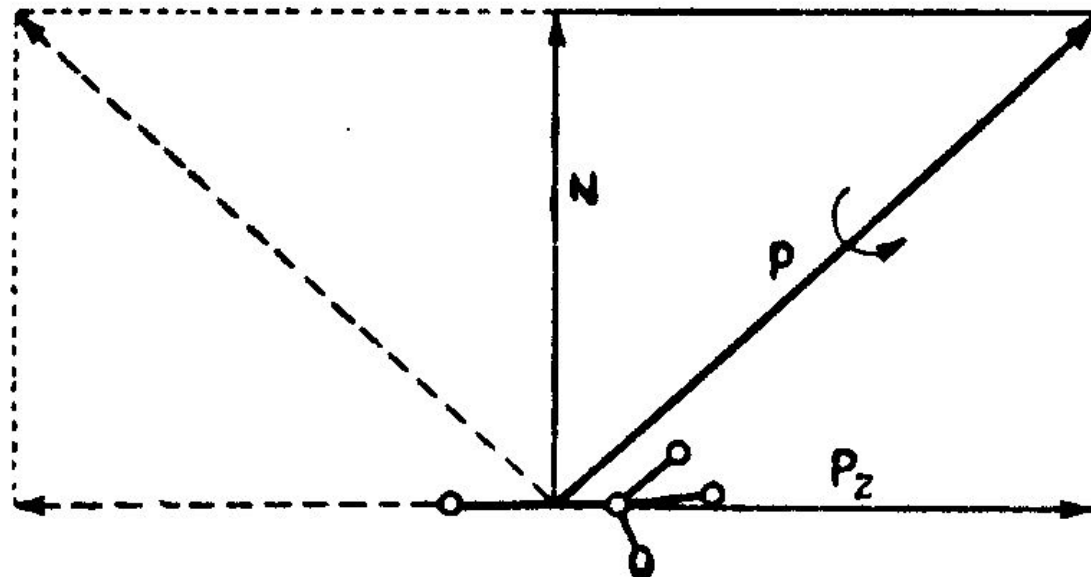
**Молекулы типа асимметричного
волчка (H_2O , C_2H_2 , H_2CO)**

$$I_A \neq I_B \neq I_C$$

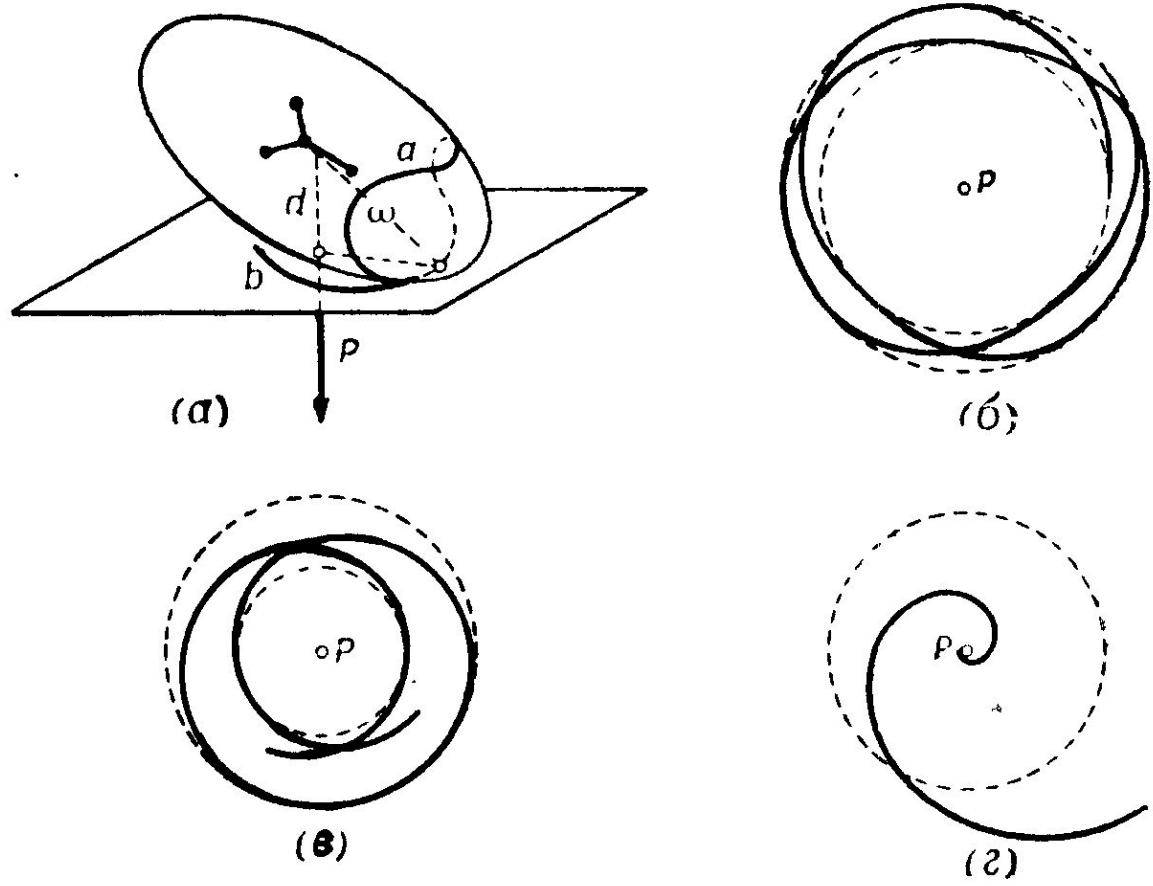
Молекула CH_3Cl как симметричный волчек



Векторная диаграмма молекулы-симметричного волчка



Классическое движение асимметричного волчка (согласно Шулеру)



Применение

- По вращательным спектрам открыто существование свободных молекул в межзвездном пространстве.
- По тонкой структуре вращательных спектров, можно определять потенциальные функции внутреннего вращения.
- По вращательным спектрам можно изучать свойства молекул.
- Исследование параметров спектральных линий (уширение, сдвиг частоты) дает сведения о межмолекулярных взаимодействиях.