



Добро пожаловать!

Тема 2 Вращательные спектры линейных молекул

- 1 Общая характеристика вращательного движения молекул**
- 2 Описание вращательного движения линейных молекул в приближении жесткого ротатора**
- 3 Учет центробежного растяжения молекулы в процессе ее вращения**
- 4 Относительная интенсивность линий вращательного спектра**

1 Общая характеристика вращательного движения молекул

Вращательные спектры поглощения характеризуются волновыми числами в диапазоне от единиц до сотен см^{-1}

Информативность вращательных спектров:

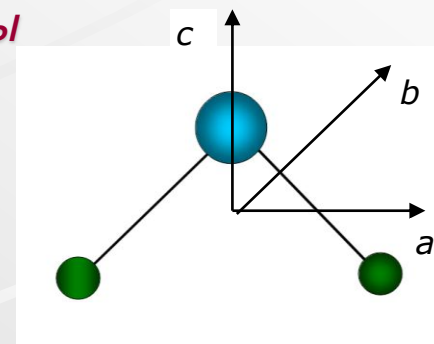
- ❖ Геометрические параметры молекул;
- ❖ Дипольные моменты молекул;
- ❖ термодинамические функции вещества

Основные характеристики вращающейся молекулы
– моменты инерции относительно a, b, c

$$I_a = \sum_i^N m_i r_{ia}^2, \quad I_b = \sum_i^N m_i r_{ib}^2, \quad I_c = \sum_i^N m_i r_{ic}^2$$

Вращательная энергия молекулы
(модель жёсткого ротатора)

$$E_J = \frac{1}{2} \left(\frac{M_a^2}{I_a} + \frac{M_b^2}{I_b} + \frac{M_c^2}{I_c} \right) \quad (2.1)$$



**Система главных осей,
связанная с молекулой
воды H_2O**

Физические величины, характеризующие вращательное состояние:

1 вращательный момент импульса

$$M^2 = \hbar^2 J(J+1) \quad (2.2) \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

2 проекция вращательного момента на одну из главных осей молекулы

$$M_b = \hbar K \quad (2.4) \quad K = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm J$$

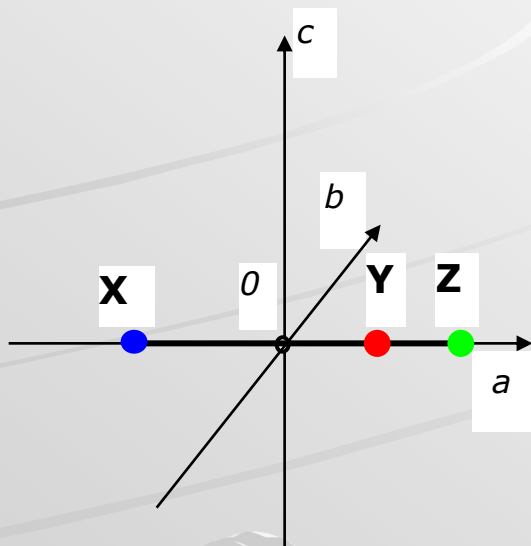
$$M^2 = M_a^2 + M_b^2 + M_c^2 \quad (2.3)$$

3 проекция вращательного момента импульса \vec{M} на внешнюю (не связанную с вращением молекулы) ось z

$$M_z = \hbar m_J \quad m_J = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm J$$

Для молекул с $P=0$ чисто вращательные спектры не наблюдаются!
Изменение вращательной энергии проявляется в колебательно-вращательных ИК и КР спектрах

2 Описание вращательного движения линейных молекул в приближении жесткого ротатора



вращение молекулы XYZ характеризуется двумя степенями свободы:
вращением относительно осей c и b

$$I_b = I_c = I \quad (2.5)$$

$$(2.1) \rightarrow E_J = \frac{1}{2} \left(\frac{M_b^2}{I} + \frac{M_c^2}{I} \right) \quad (2.6)$$

$$(2.2), (2.3) \rightarrow (2.6)$$

$$E_J = \frac{M^2}{2I} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \quad (2.7)$$

вращательные постоянные молекул

$$B = \frac{\hbar^2}{2I_b}, \quad A = \frac{\hbar^2}{2I_a}, \quad C = \frac{\hbar^2}{2I_c} \quad (2.8)$$

$$(2.8) \rightarrow (2.7):$$

$$E_J = BJ(J+1) \quad (2.9)$$

правила отбора

МВ поглощение

$$\Delta J = +1$$

$$\nu = \frac{2B}{h} (J+1) \quad (2.10)$$

КР

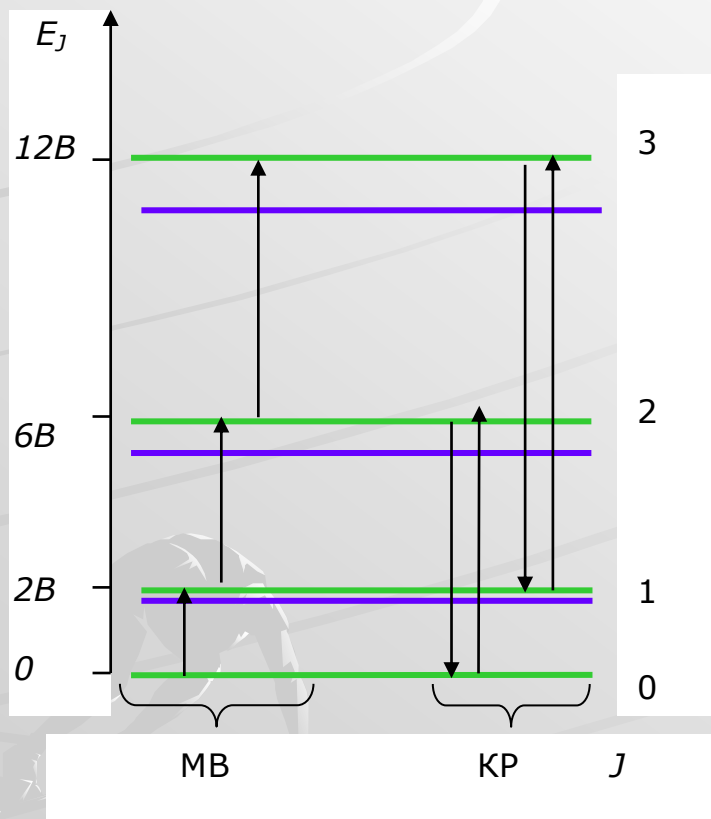
$$\Delta J = \pm 2$$

$$\Delta \nu = \pm \frac{E_{J+2} - E_J}{h} = \pm \frac{2B}{h} (2J+3) \quad (2.11)$$

Степень вырождения J-го уровня

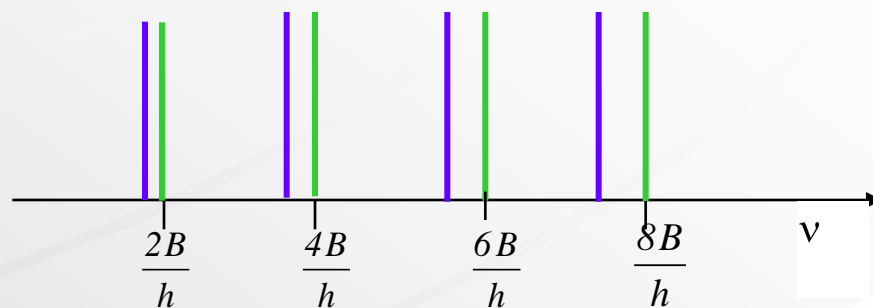
$$g_J = (2J+1) \quad (2.12)$$

Схематическое изображение вращательных энергетических уровней и переходов в линейной молекуле



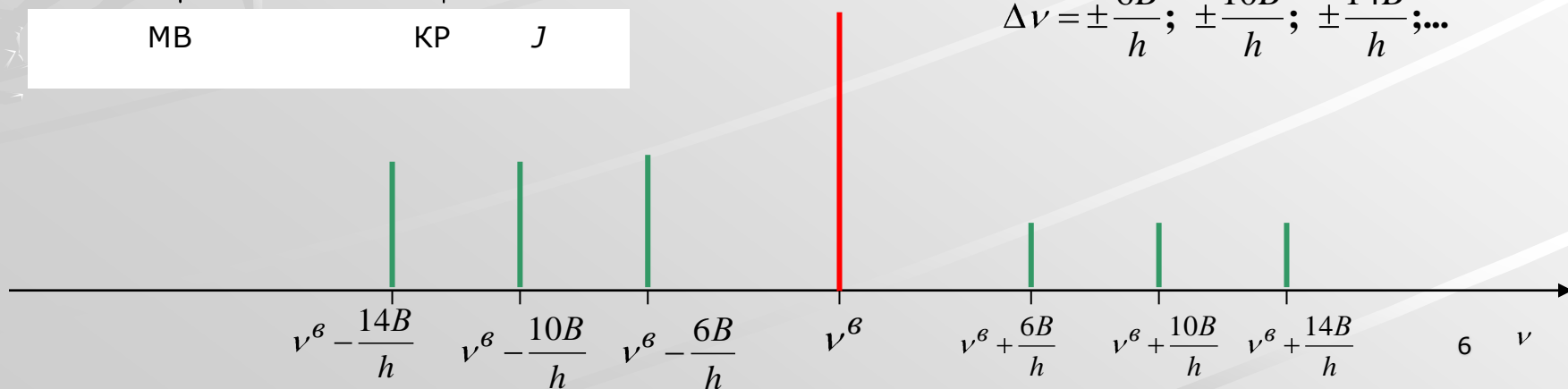
Спектры МВ поглощения

$$\nu = \frac{2B}{h}; \frac{4B}{h}; \frac{6B}{h}; \dots$$



Спектры КР

$$\Delta\nu = \pm \frac{6B}{h}; \pm \frac{10B}{h}; \pm \frac{14B}{h}; \dots$$



3 Учет центробежного растяжения молекулы в процессе ее вращения

Модель нежёсткого ротатора

$$E_J = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 \quad (2.13)$$

$$B \sim (10^{-1} - 10^1) \text{ см}^{-1} \quad D \approx 10^{-3} B$$

Для двухатомной молекулы:

$$B = \frac{\hbar^2}{2\mu\bar{\rho}^2} \quad D = \frac{8B^3}{h^2\nu_0^2}$$

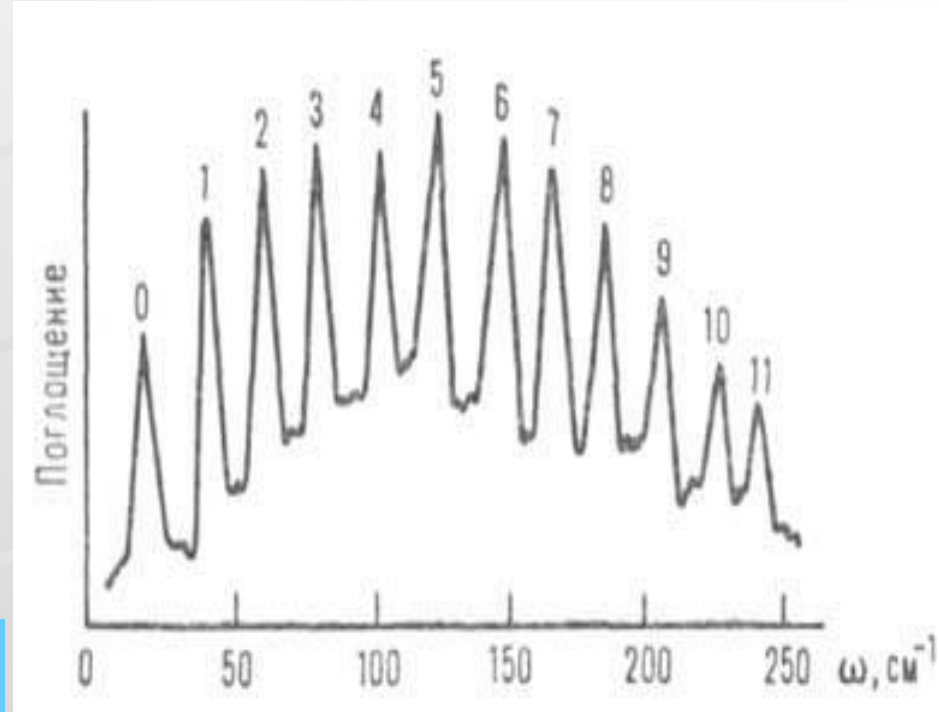
правила отбора

МВ поглощение $\Delta J = +1$

$$\nu = \frac{2B}{h} (J+1) - \frac{4D}{h} (J+1)^3 \quad (2.14)$$

КР $\Delta J = \pm 2$

$$\Delta\nu = \pm \left[\frac{4B - 6D}{h} \left(J + \frac{3}{2} \right) - \frac{8D}{h} \left(J + \frac{3}{2} \right)^3 \right] \quad (2.15)$$



Экспериментальный вращательный спектр поглощения молекул HCl

4 Относительная интенсивность линий вращательного спектра

$$I_{\text{отн}} \sim N_J$$

формула Больцмана для распределения частиц по энергетическим уровням

$$N_J = N_0 \frac{g_J}{g_0} \exp\left(-\frac{E_J - E_0}{kT}\right) \quad (2.16)$$

$$E_J = BJ(J+1), \quad E_0 = 0, \quad g_J = 2J + 1, \quad g_0 = 1$$

$$N_J = N_0 (J+1) \exp\left(-\frac{BJ(J+1)}{kT}\right) \quad (2.17) \quad \frac{dN_J}{dJ} = \frac{d}{dJ} N_0 (J+1) \exp\left(-\frac{BJ(J+1)}{kT}\right) = 0$$

$$J_{\text{max}} = \sqrt{\frac{2kT}{B}} - \frac{1}{2} \quad (2.18)$$

A close-up photograph of a plant with vibrant green, finely divided, fern-like leaves. Several small, five-petaled pink flowers are scattered throughout the scene, some in sharp focus and others blurred in the background. The lighting is bright and natural, highlighting the textures of the leaves and petals.

Желаю успехов!