



Добро пожаловать!

Тема 3 Вращательные спектры многоатомных нелинейных молекул

1 Описание вращательных спектров нелинейных молекул в модели сферического волчка

2 Закономерности во вращательных спектрах молекул типа симметричного волчка

3 Особенности вращательных спектров молекул типа асимметричного волчка

4 Интерпретация вращательных спектров молекул

Общие положения (жёсткий ротатор)

$$E_J = \frac{1}{2} \left(\frac{M_a^2}{I_a} + \frac{M_b^2}{I_b} + \frac{M_c^2}{I_c} \right) \quad (3.1)$$

$$M^2 = \hbar^2 J(J+1) \quad (3.2) \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

$$M_b = \hbar K \quad (3.3) \quad K = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$$

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

$$M^2 = M_a^2 + M_b^2 + M_c^2$$

$$B = \frac{\hbar^2}{2I_b}, \quad A = \frac{\hbar^2}{2I_a}, \quad C = \frac{\hbar^2}{2I_c} \quad (3.4)$$

$$I_a \leq I_b \leq I_c$$

1 Модель сферического волчка

Модели сферического волчка удовлетворяют молекулы, имеющие **несколько** осей симметрии C_n , порядок которых $n \geq 3$

$$I_a = I_b = I_c = I$$

$$E_J = \frac{1}{2I} (M_a^2 + M_b^2 + M_c^2) = \frac{M^2}{2I} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)$$

жёсткий ротатор

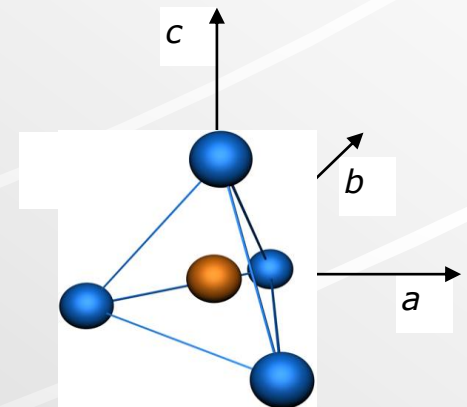
$$E_J = BJ(J+1) \quad (3.5)$$

нежёсткий ротатор

$$E_J = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 \quad (3.6)$$

$$D \ll B$$

$$g_J = (2J+1)(2J+1) = (2J+1)^2 \quad (3.7)$$



Модель молекулы метана
 CH_4

Спектральные проявления вращательного движения молекул типа сферического волчка

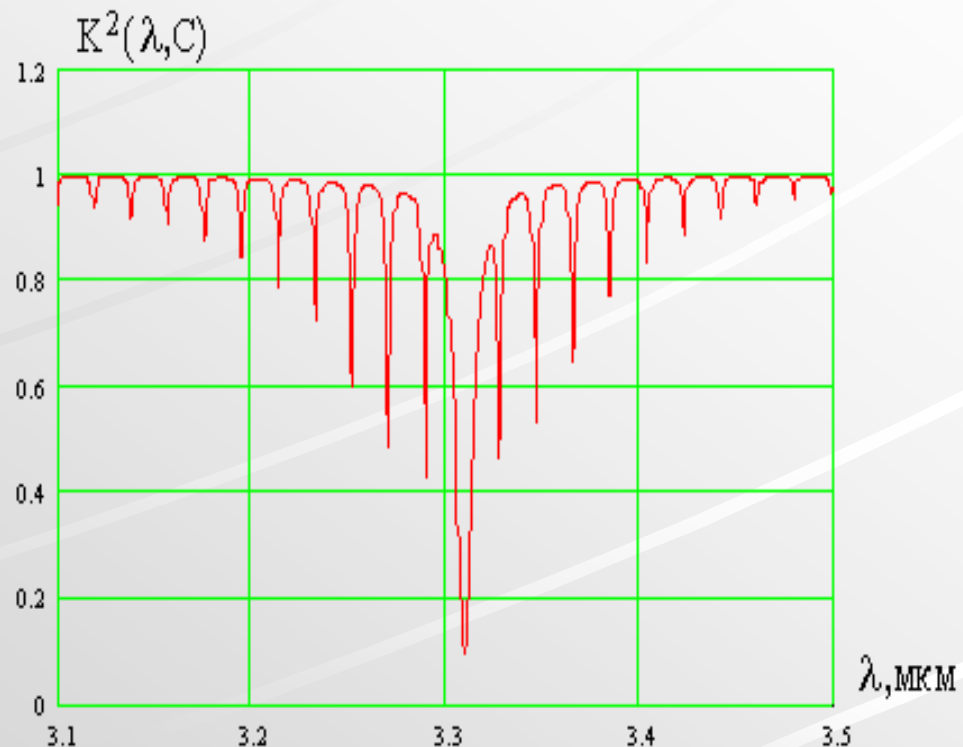
$P=0$, т.е. чисто вращательные спектры не наблюдаются!
Изменение вращательной энергии проявляется в колебательно-вращательных ИК и КР спектрах

жёсткий ротатор

$$\Delta E_{J,J+1} = \frac{2B}{h} (J+1) \quad (3.8)$$

нежёсткий ротатор

$$\Delta E_{J,J+1} = \frac{2B}{h} (J+1) - \frac{4D}{h} (J+1)^3 \quad (3.9)$$



2 Закономерности во вращательных спектрах молекул типа симметричного волчка

Модели симметричного волчка удовлетворяют молекулы, имеющие одну ось симметрии C_n порядка $n \geq 3$

1) $I_b = I_c > I_a$ – вытянутый волчок, ось a совпадает с осью C_n

$$A > B$$

А) Жёсткий ротатор

$$E_{J,K} = BJ(J+1) + (A-B)K^2 \quad (3.10)$$

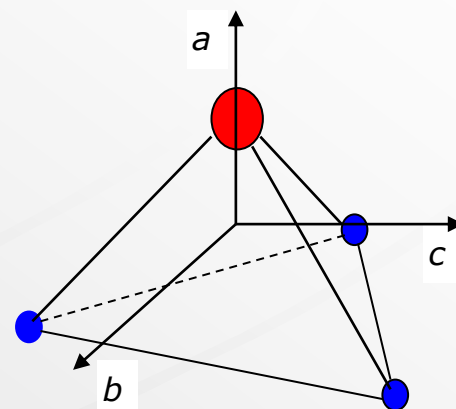
$$g_{J,|K|} = 2 \begin{cases} J+1 \\ J \end{cases}$$

спектры МВ поглощения: $\Delta J = 1, \Delta K = 0$

спектры КР $\Delta J = \pm 1, \pm 2; \Delta K = 0;$

КР $\Delta J = \pm 1, \Delta K = 0$

КР $\Delta J = \pm 2; \Delta K = 0$



Модель молекулы аммиака NH_3

$$\nu = \frac{E_{J+1,K} - E_{J,K}}{h} = \frac{2B}{h}(J+1),$$

$$\Delta\nu = \pm \frac{E_{J+1,K} - E_{J,K}}{h} = \pm \frac{2B}{h}(J+1)$$

$$\Delta\nu = \pm \frac{E_{J+2,K} - E_{J,K}}{h} = \pm \frac{2B}{h}(2J+3)$$

2 Закономерности во вращательных спектрах молекул типа симметричного волчка

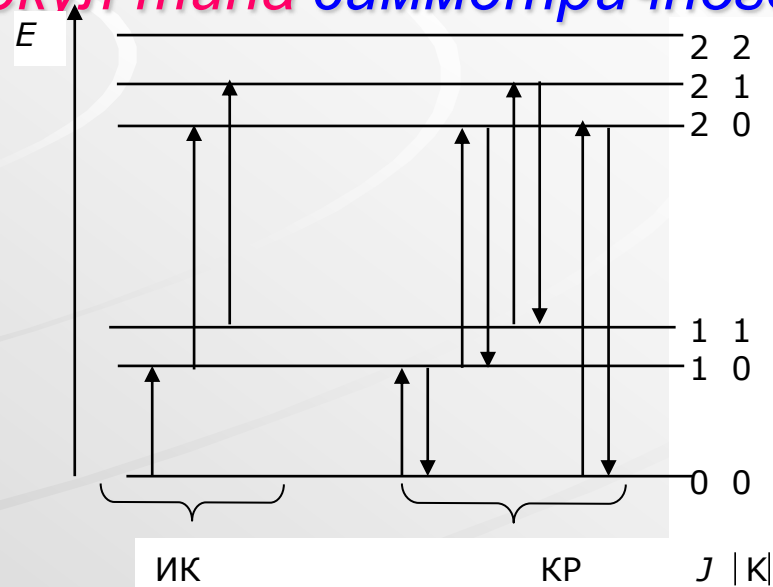


Схема вращательных энергетических уровней молекулы типа **вытянутого** симметричного волчка

Б) Нежёсткий ротатор

$$E_{JK} = B J(J+1) + (A - B) K^2 - D_J J^2 (J+1)^2 - D_{JK} J(J+1) K^2 - D_K K^4$$

спектры МВ поглощения: $\Delta J = 1, \Delta K = 0$

$$\nu = \frac{1}{h} (E_{J+1, K} - E_{JK}) = \frac{2B}{h} J(J+1) - \frac{4D_J}{h} (J+1)^2 - \frac{2D_{JK}}{h} (J+1) K^2$$

спектры КР $\Delta J = \pm 1, \pm 2; \Delta K = 0$

2 Закономерности во вращательных спектрах молекул типа симметричного волчка

2) $I_a = I_b < I_c$ - сплюснутый волчок, ось c совпадает с осью S_p

$$E_J = BJ(J+1) + (C-B)K^2 \quad (3.11)$$

$C-B < 0$

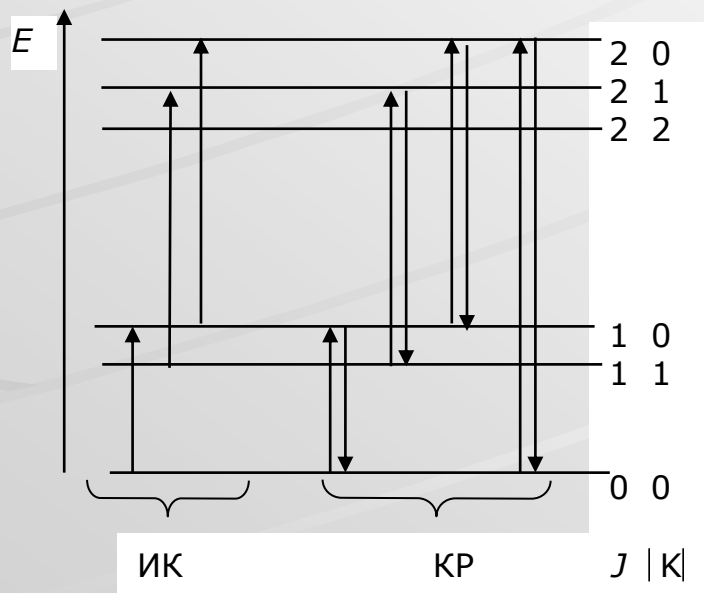


Рисунок 3.3 – Схема вращательных энергетических уровней молекулы типа **сплюснутого** симметричного волчка

3 Особенности вращательных спектров молекул типа асимметричного волчка

Модели асимметричного волчка удовлетворяют молекулы,
имеющие одну ось симметрии C_n порядка $n \leq 2$

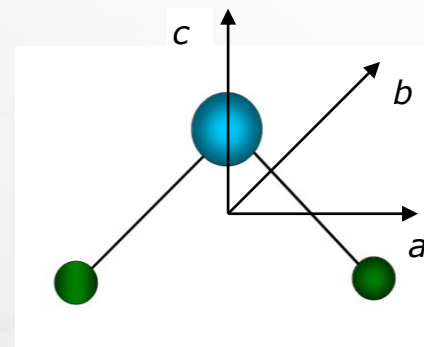
$$I_a \neq I_b \neq I_c$$

Соотношение моментов инерции определяется
параметром асимметрии

$$\chi = \frac{2B - A - C}{A - C}$$

$$E = \frac{A+C}{2} J(J+1) + \frac{A-C}{2} E_K^J \quad (3.12)$$

$\Delta J = \pm 1$ ΔK зависит от значения χ



Модель молекулы воды H_2O

3 Особенности вращательных спектров молекул типа асимметричного волчка

$$A = 27,79 \text{ см}^{-1}, \quad B = 14,51 \text{ см}^{-1}, \quad C = 9,29 \text{ см}^{-1}$$

Таблица 3.1 – Энергия вращательных уровней молекулы H_2O (в см^{-1})

$J=0$	$J=1$	$J=2$	$J=3$	$J=4$
$0_0 0$	1_{-1} 23,78	2_{-2} 70,09	3_{-3} 136,76	4_{-4} 222,07
	1_0 37,09	2_{-1} 79,43	3_{-2} 142,23	4_{-3} 224,81
	1_1 42,31	2_0 95,15	3_{-1} 173,31	4_{-2} 275,50
		2_1 134,98	3_0 206,35	4_{-1} 300,44
		2_2 136,24	3_1 212,24	4_0 315,83
			3_2 286,80	4_1 384,03
			3_3 286,93	4_2 385,44
				4_3 490,64
				4_4 490,79

4 Интерпретация вращательных спектров молекул

Определение геометрических параметров молекул

$$\sum_i^N m_i a_i = \sum_i^N m_i b_i = \sum_i^N m_i c_i = \sum_i^N m_i a_i b_i = \sum_i^N m_i a_i c_i = \sum_i^N m_i b_i c_i = 0 \quad (3.13)$$

$$I_a = \sum_i^N m_i r_{ia}^2, \quad I_b = \sum_i^N m_i r_{ib}^2, \quad I_c = \sum_i^N m_i r_{ic}^2 \quad (3.14)$$

Линейные молекулы

Молекулы сферического волчка

Молекулы симметричного волчка

Спектры МВ поглощения

$$\nu_J = \frac{2B}{h} \left(J+1 \right), \quad B = \frac{\hbar^2}{2I_b} \Rightarrow I_b = \frac{h \left(J+1 \right)}{\nu_J} \quad (3.15)$$

Двухатомные молекулы

$$I_b = \mu \rho^2 \quad (3.16) \quad \rho = \sqrt{\frac{h \left(J+1 \right)}{\mu \nu_J}} \quad (3.17)$$

Молекулы типа асимметричного волчка

Из вращательных спектров можно определить
все три момента инерции I_a, I_b, I_c

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 overall lighting is bright and natural, highlighting the textures of the leaves and petals.

Желаю успехов!