



Добро пожаловать!

Тема 7 Колебательно-вращательные спектры двухатомных молекул

**1 Вращательная структура колебательных
полос в приближении жёсткого ротатора**

**2 Спектральные ветви, правила отбора
для ИК и КР спектров**

**3 Влияние нежесткости молекулы на структуру
колебательно-вращательной полосы**

1 Вращательная структура колебательных полос в приближении жёсткого ротатора

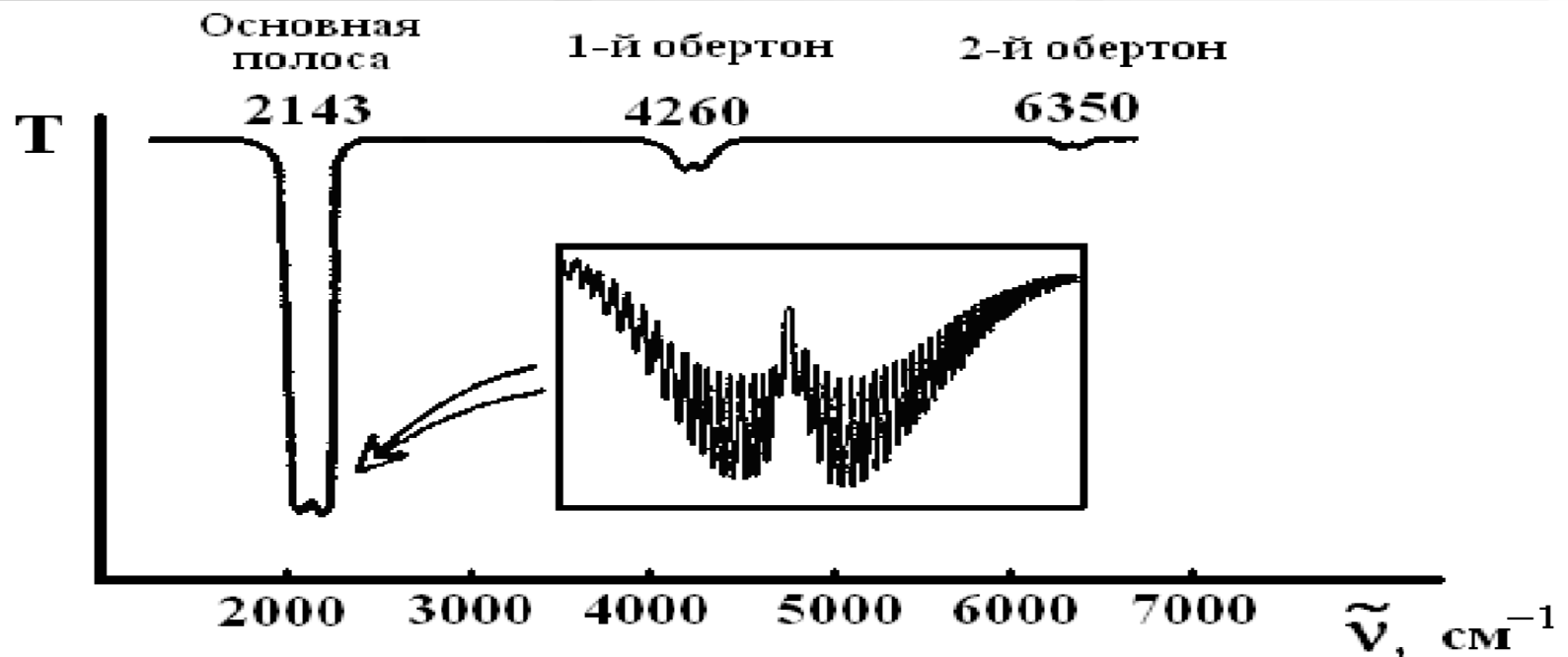
В адиабатическом приближении

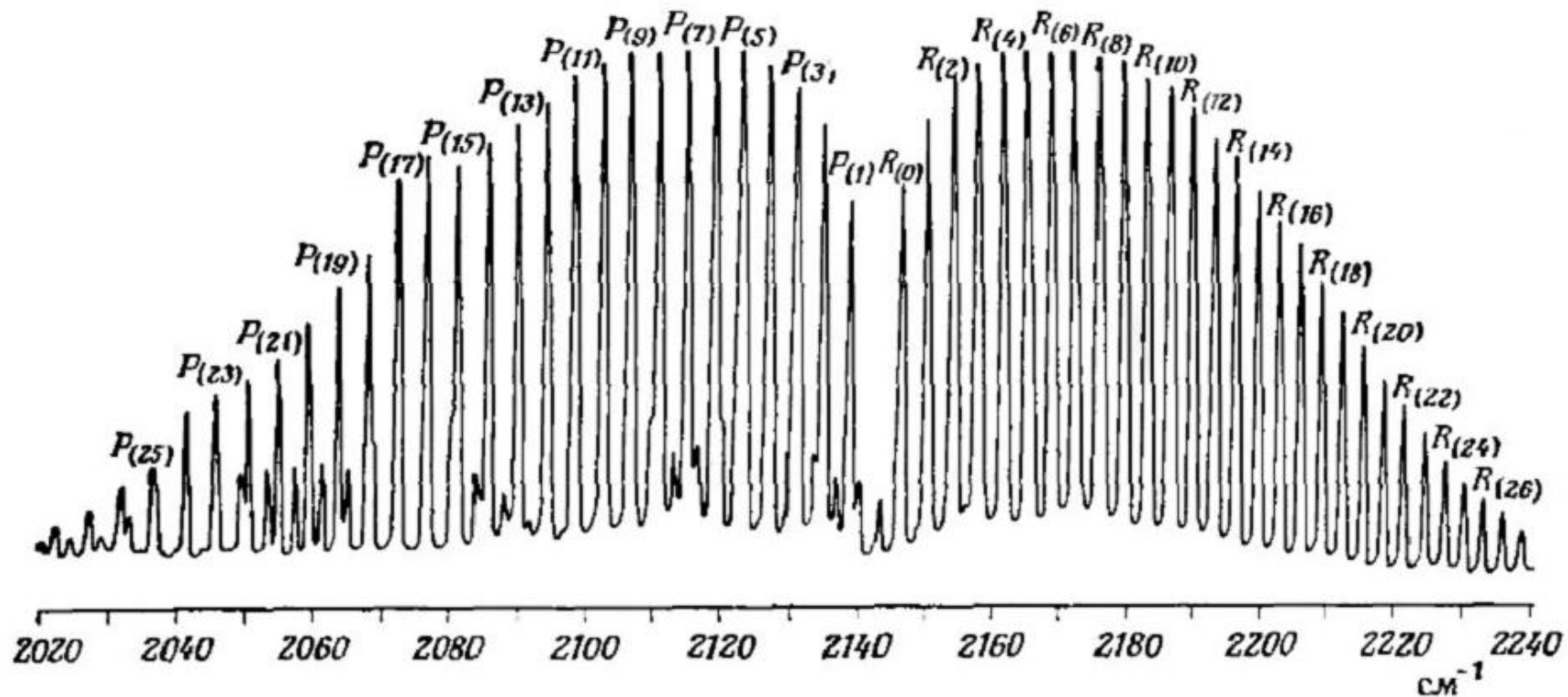
$$E_{\nu,J} = E_{\nu} + E_J$$

$$E_{\nu,J} = h\nu_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - h\nu_0 \chi \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + BJ(J+1) \quad (7.1)$$

для молекулы HCl $\nu_0 = 2886 \text{ см}^{-1}$ $\nu_0 \chi = 49,64 \text{ см}^{-1}$ $B = 10,44 \text{ см}^{-1}$

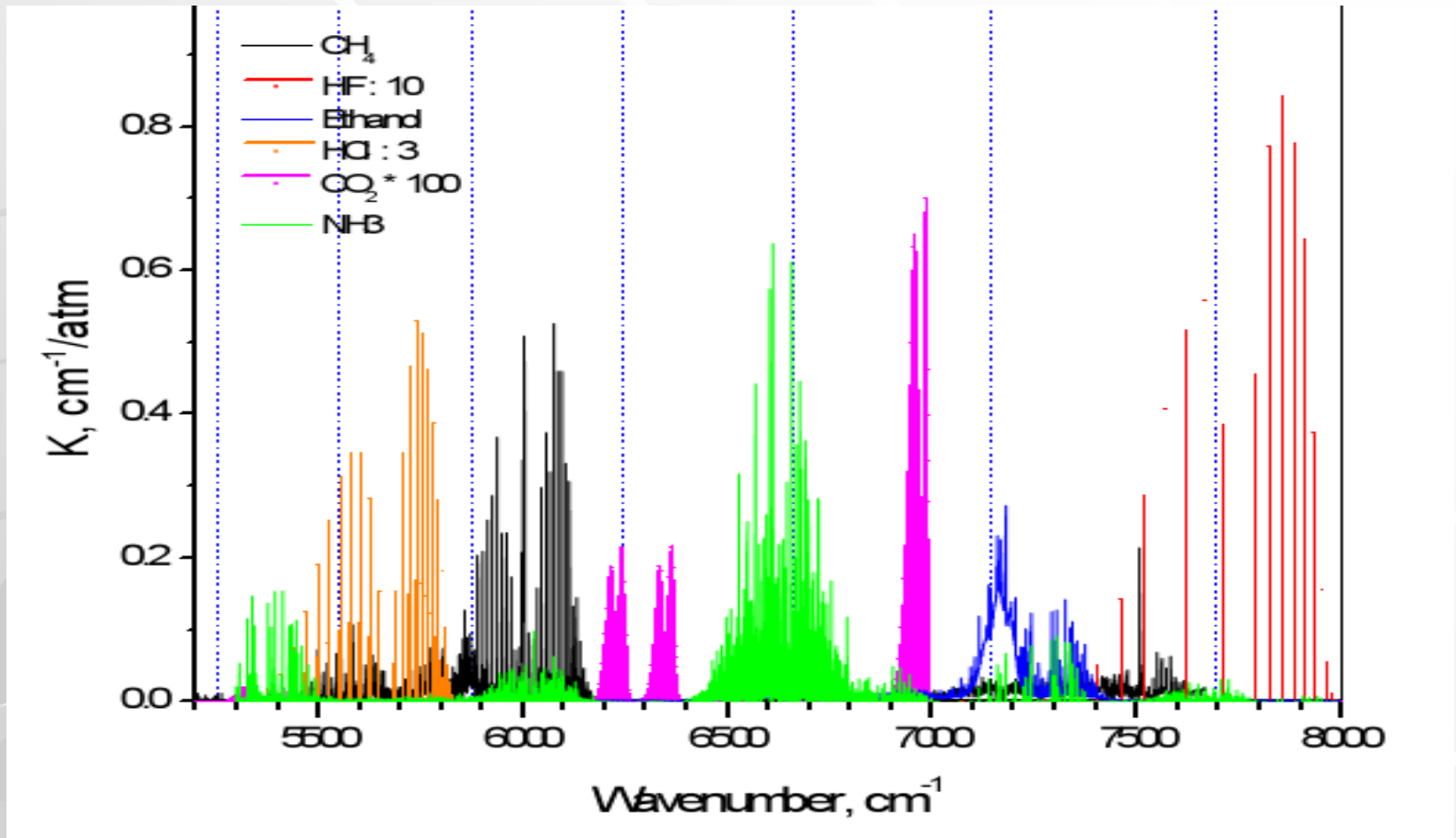
Колебательно-вращательный ИК спектр молекулы CO





Основная полоса оксида углерода с хорошо разрешенной вращательной структурой

2 Спектральные ветви, правила отбора для ИК и КР спектров



Колебательно-вращательные спектры некоторых молекул
в ближней ИК области

правила отбора:

$$\Delta \nu = \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$\Delta J = \underbrace{-2}_{\text{КР}}, \underbrace{-1}_{\text{ИК}}, \underbrace{0}_{\text{КР}}, \underbrace{1}_{\text{ИК}}, \underbrace{2}_{\text{КР}}$$

Рассмотрим структуру колебательно-вращательной полосы **ИК-поглощения**, обусловленную переходами с $v'' = 0$ на $v' = 1$.

Такой выбор оправдан тем, что:

- а) при комнатной температуре заселенность всех колебательных уровней кроме $v = 0$ незначительна, а следовательно, интенсивность остальных полос очень мала;
- б) вероятность переходов, соответствующих $\Delta v = 2, 3$ и так далее существенно меньше, чем для $\Delta v = 1$, поэтому они также мало интенсивны.

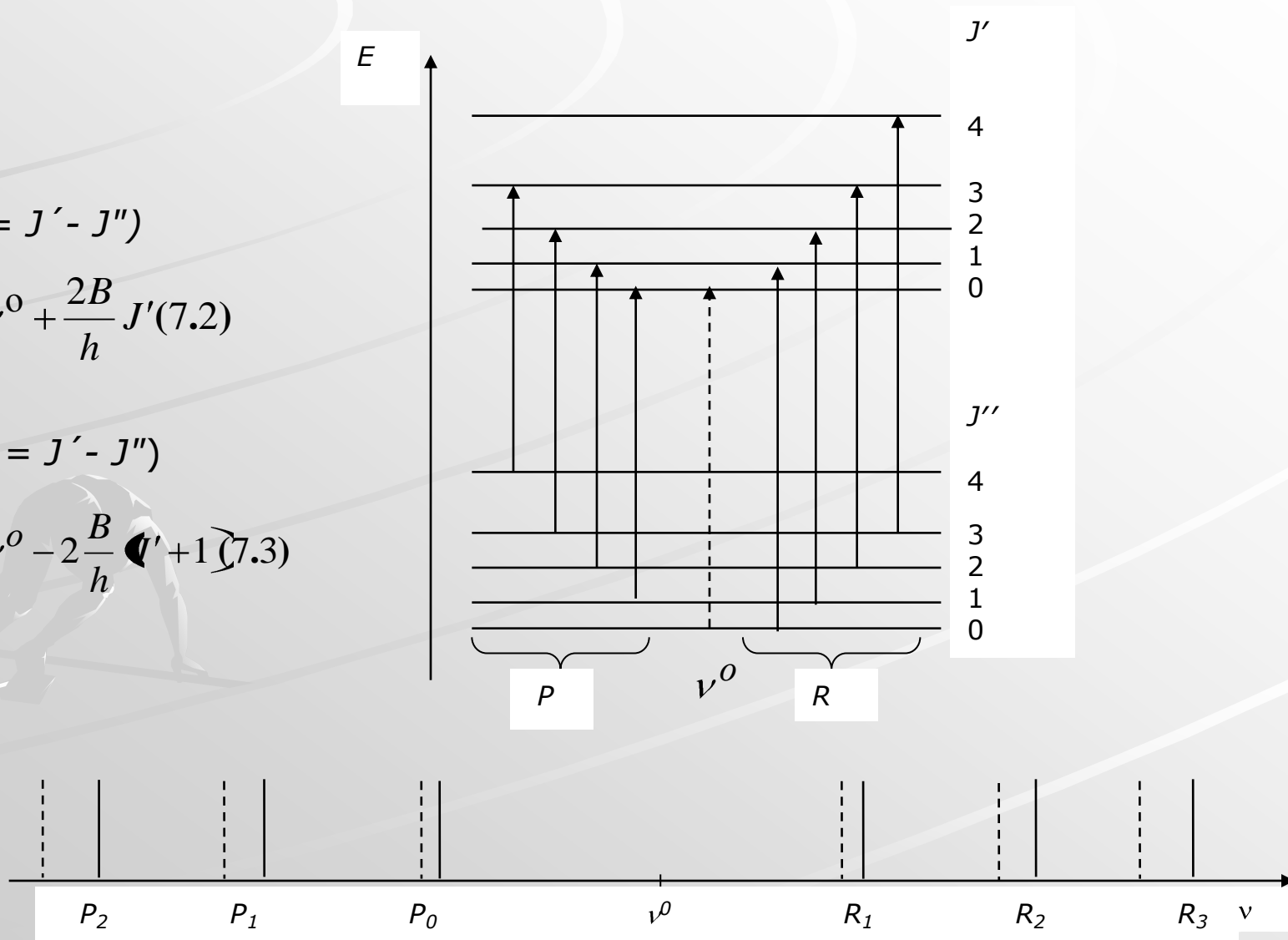
Схема переходов, обуславливающих образование колебательно-вращательной ИК полосы поглощения

$$(\Delta J = J' - J'')$$

$$\nu_{\text{R}} \approx \nu^0 + \frac{2B}{h} J' \quad (7.2)$$

$$(\Delta J = J' - J'')$$

$$\nu_{\text{P}} \approx \nu^0 - 2 \frac{B}{h} (J' + 1) \quad (7.3)$$

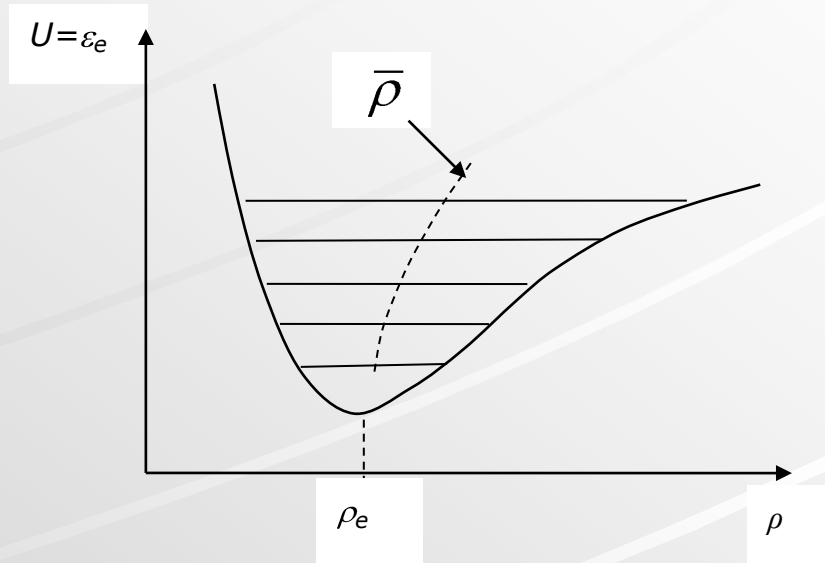


3 Влияние нежесткости молекулы на структуру колебательно-вращательной полосы

Влияние колебательного движения учитывается посредством зависимости вращательной постоянной B от колебательного квантового числа

При увеличении колебательной энергии (увеличении квантового числа ν) увеличивается, $B \sim \bar{\rho}^2$ уменьшается

$$B_\nu = B_e - \alpha_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)$$



Изменение межъядерного расстояния молекулы при увеличении ее колебательной энергии

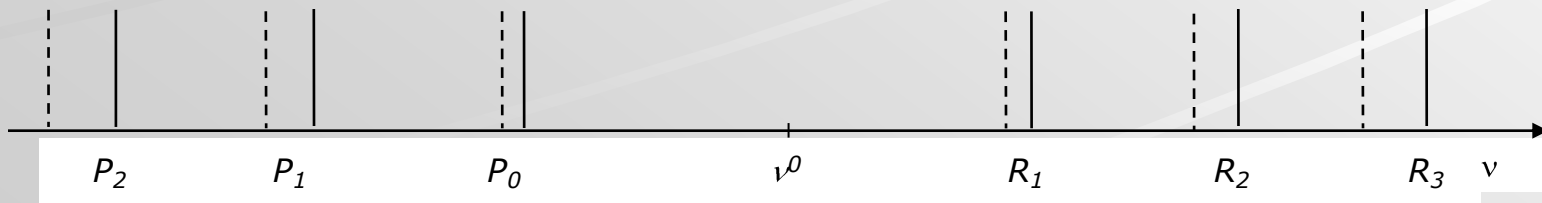
$$B' < B''$$

Например, для молекулы HCl

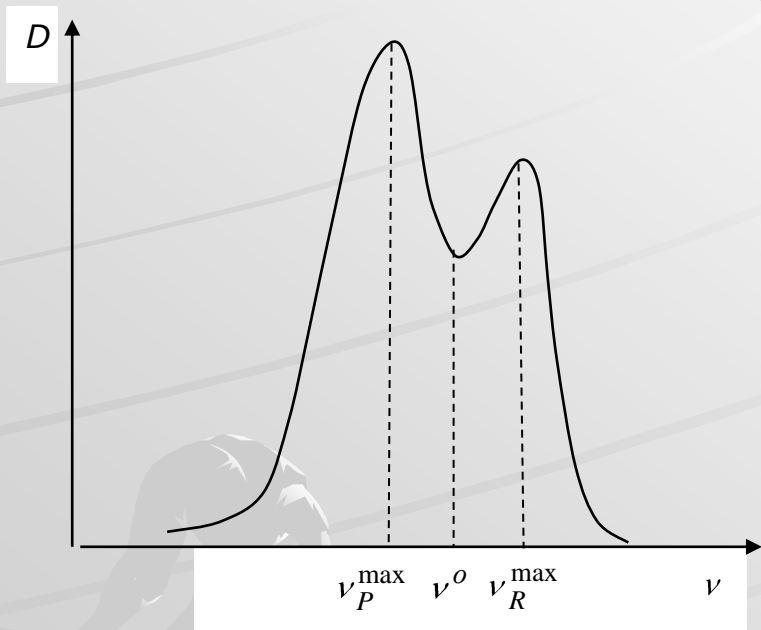
$$B'' = 10,44 \text{ см}^{-1} \quad B' = 10,14 \text{ см}^{-1} \quad \alpha_e = 0,30 \text{ см}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \nu(P) &= \nu^0 + B'J'(J'+1) - B''J''(J''+1) = \nu^0 + B'J'(J'+1) - \\ & B''(J'+1)(J'+2) = \nu^0 - (B' + B'')(J'+1) + (B' - B'')(J'+1)^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \nu(R) &= \nu^0 + B'J'(J'+1) - B''J''(J''+1) = \nu^0 + B'(J''+1)(J''+2) - \\ & - B''J''(J''+1) = \nu^0 + (B' + B'')(J''+1) + (B' - B'')(J''+1)^2 \end{aligned}$$



Если разрешение спектрального прибора меньше 10 см^{-1}



$$\text{Из (7.2)} \rightarrow \nu_{\text{R}} \approx \nu^0 + \frac{2B}{h} (J'' + 1) \quad (7.4),$$

$$\text{Из (7.3)} \rightarrow \nu_{\text{P}} \approx \nu^0 - \frac{2B}{h} (J'' + 1) \approx \nu^0 - \frac{2B}{h} J'' \quad (7.5)$$

$$D_{\text{max}} \sim N_{J'' \text{ max}}$$

$$N_{J''} = N_0 \binom{J'' + 1}{J''} e^{-\frac{BJ''(J'' + 1)}{kT}}$$

$$\frac{dN_{J''}}{dJ''} = 0 \rightarrow J''_{\text{max}} = \sqrt{\frac{kT}{2B}} - \frac{1}{2} \quad (7.6)$$

$$(7.6) \rightarrow (7.4), (7.5)$$

Модельное изображение колебательно-вращательной полосы ИК поглощения двухатомной молекулы

$$\nu_{\text{R}} \text{ max} = \nu^0 + \frac{2B}{h} \left(\sqrt{\frac{kT}{2B}} + \frac{1}{2} \right),$$

$$\nu_{\text{P}} \text{ max} = \nu^0 - \frac{2B}{h} \left(\sqrt{\frac{kT}{2B}} - \frac{1}{2} \right).$$

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!