



Добро пожаловать!

Тема Анализ колебательно-вращательных спектров молекул

1 Вращательная структура колебательных полос в приближении жёсткого ротатора

2 Определение параметров колебательного и вращательного движения двухатомной молекулы

3 Идентификация, качественный и количественный анализ соединений

4 Определение симметрии молекулы на основе её колебательных спектров

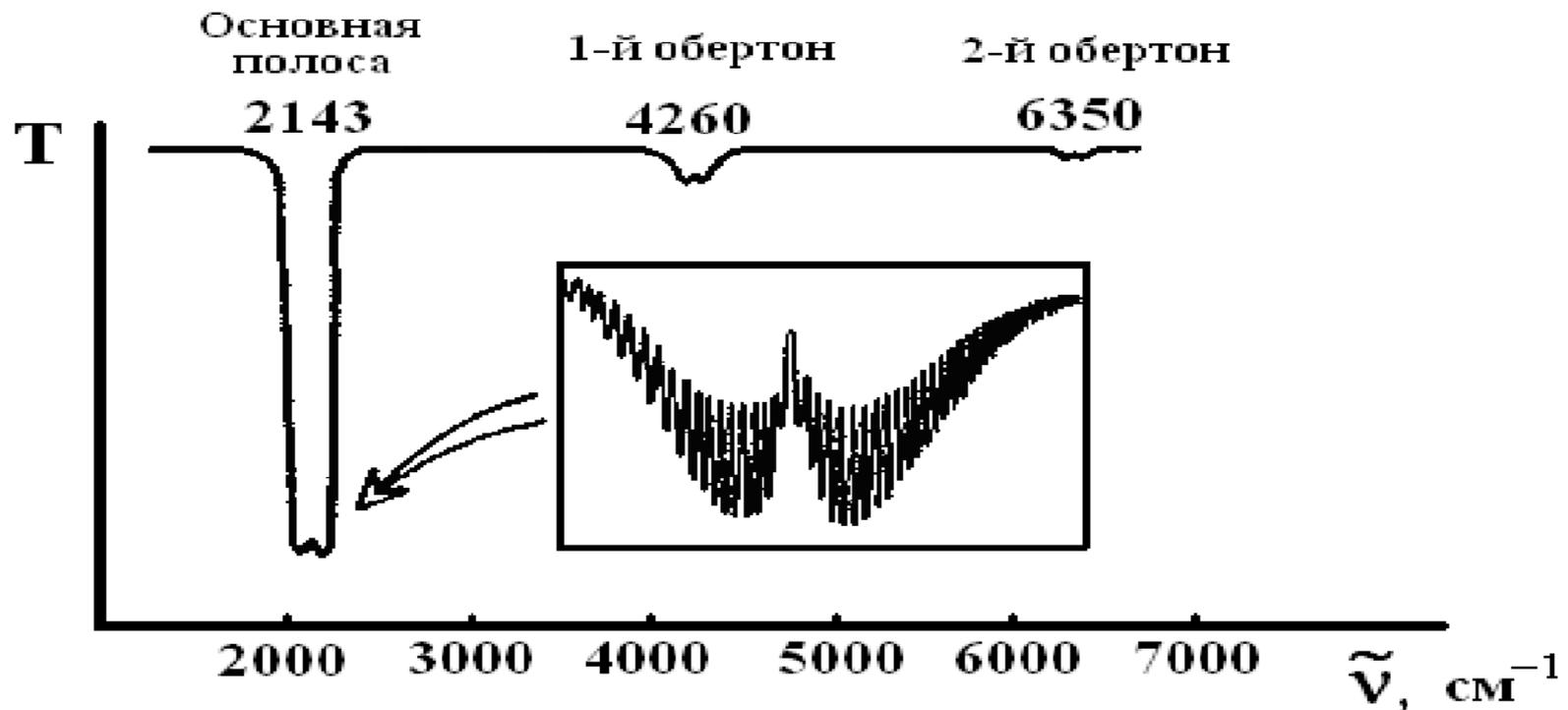
1 Вращательная структура колебательных полос в приближении жёсткого ротатора

В адиабатическом приближении

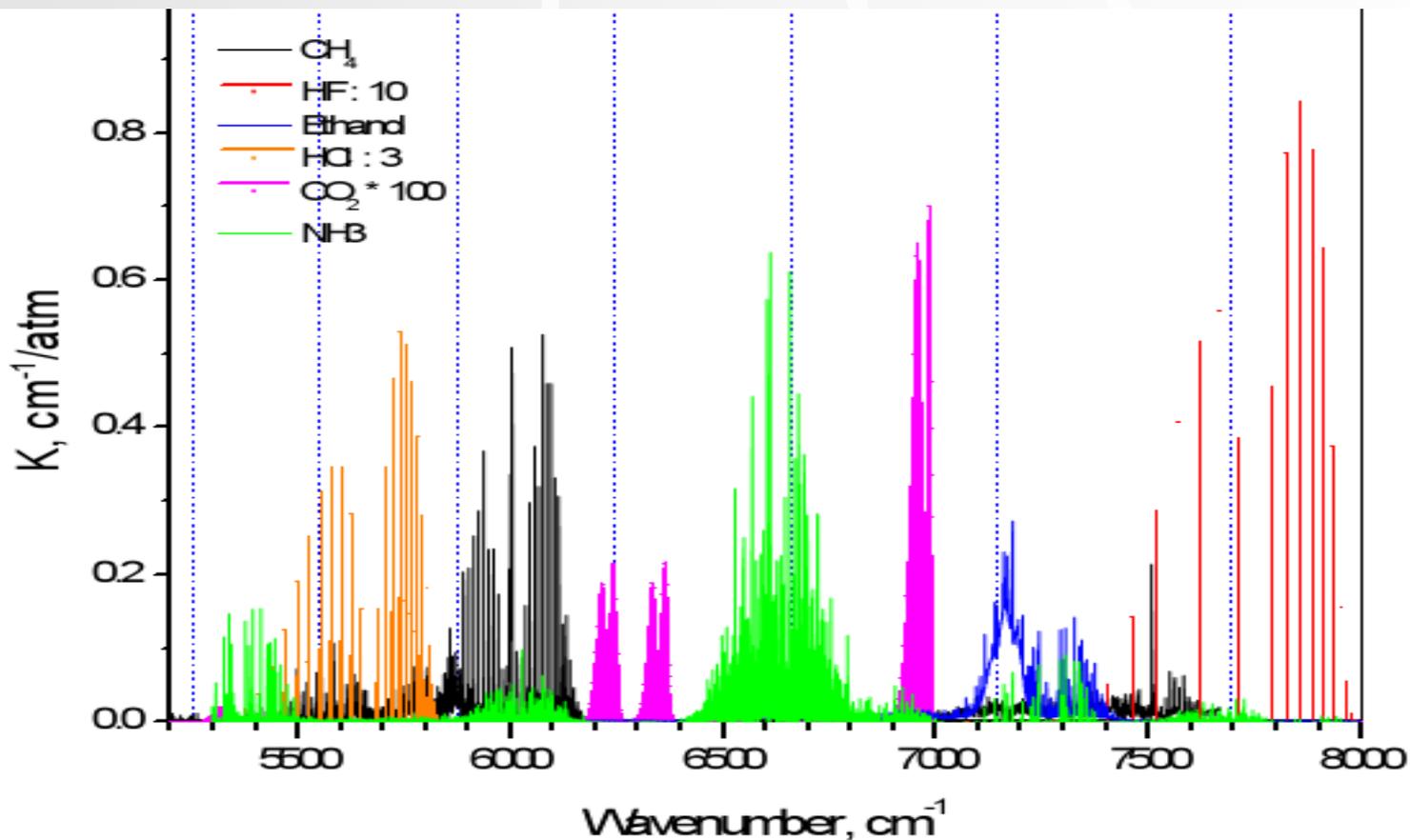
$$E_{\nu, J} = E_{\nu} + E_J$$

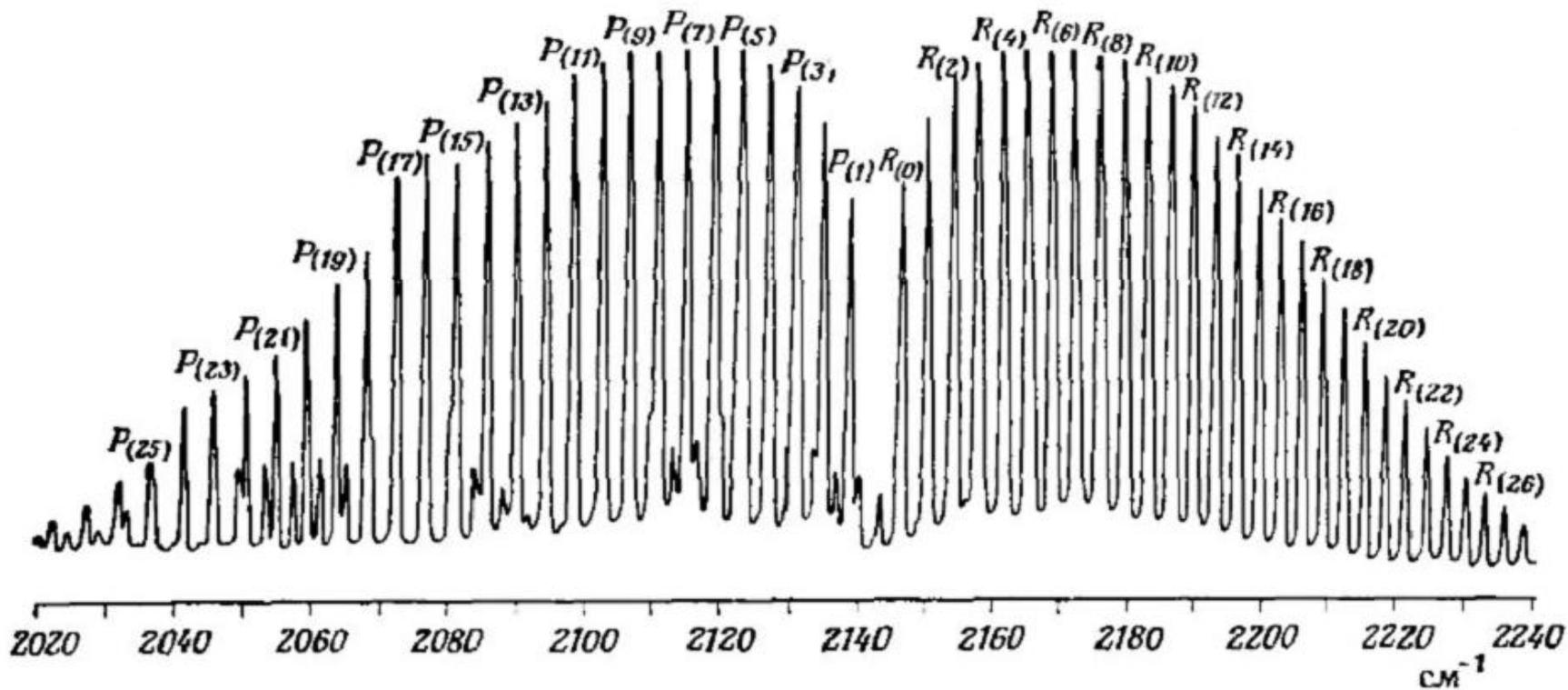
$$E_{\nu, J} = h\nu_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - h\nu_0 \chi \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + BJ \left(J + 1 \right) \quad (7.1)$$

Колебательно-вращательный ИК спектр молекулы CO



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





Основная полоса оксида углерода с хорошо разрешенной вращательной структурой

Рассмотрим формирование колебательно-вращательных ИК и КР спектров спектров двухатомной молекулы

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

правила отбора:

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

$$\Delta J = -2(Q), -1(P), 0(Q), 1(R), 2(S)$$

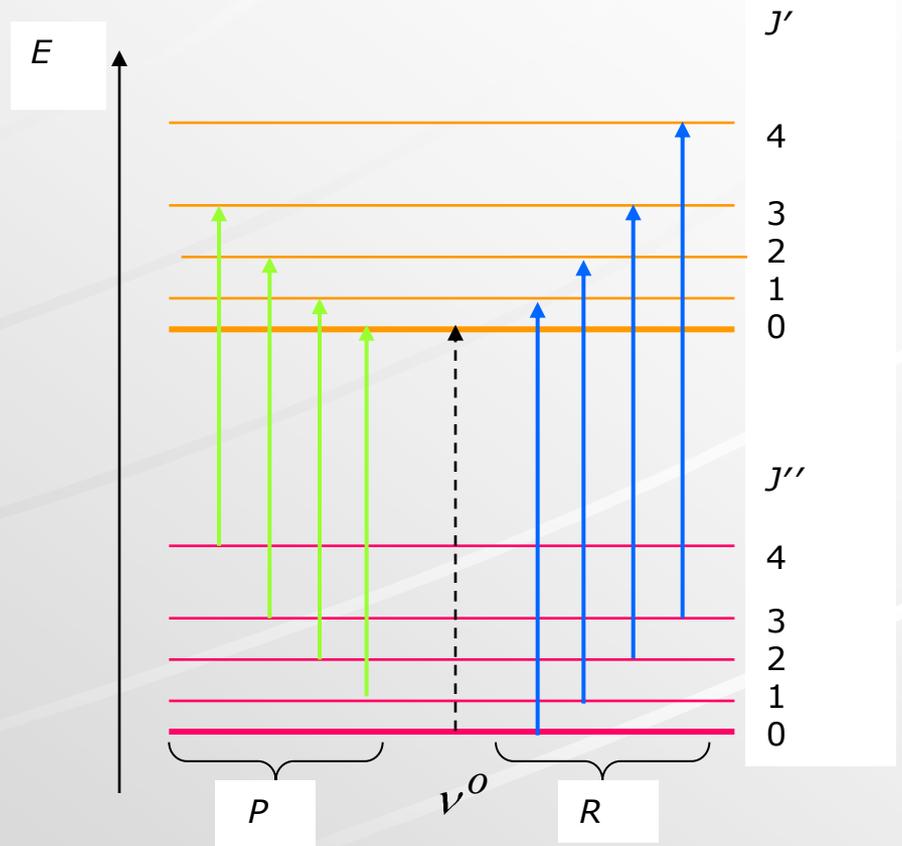
КР ИК КР ИК КР

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

$$\nu(P) = \nu^0 - 2\frac{B}{h}J'', \quad J'' = 1, 2, 3, \dots$$

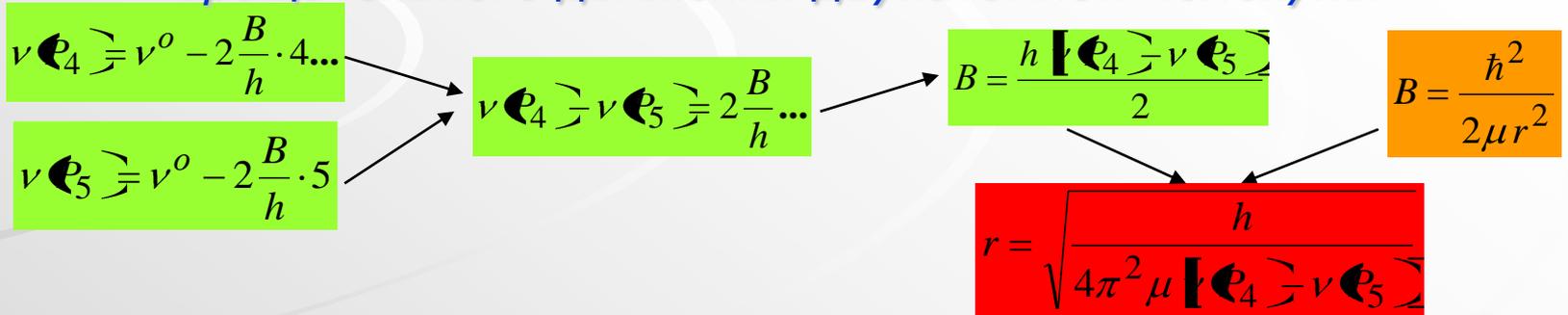
$$(\Delta J = J' - J'')$$

$$\nu(R) = \nu^0 + \frac{2B}{h}(J''+1), \quad J'' = 0, 1, 2, \dots$$

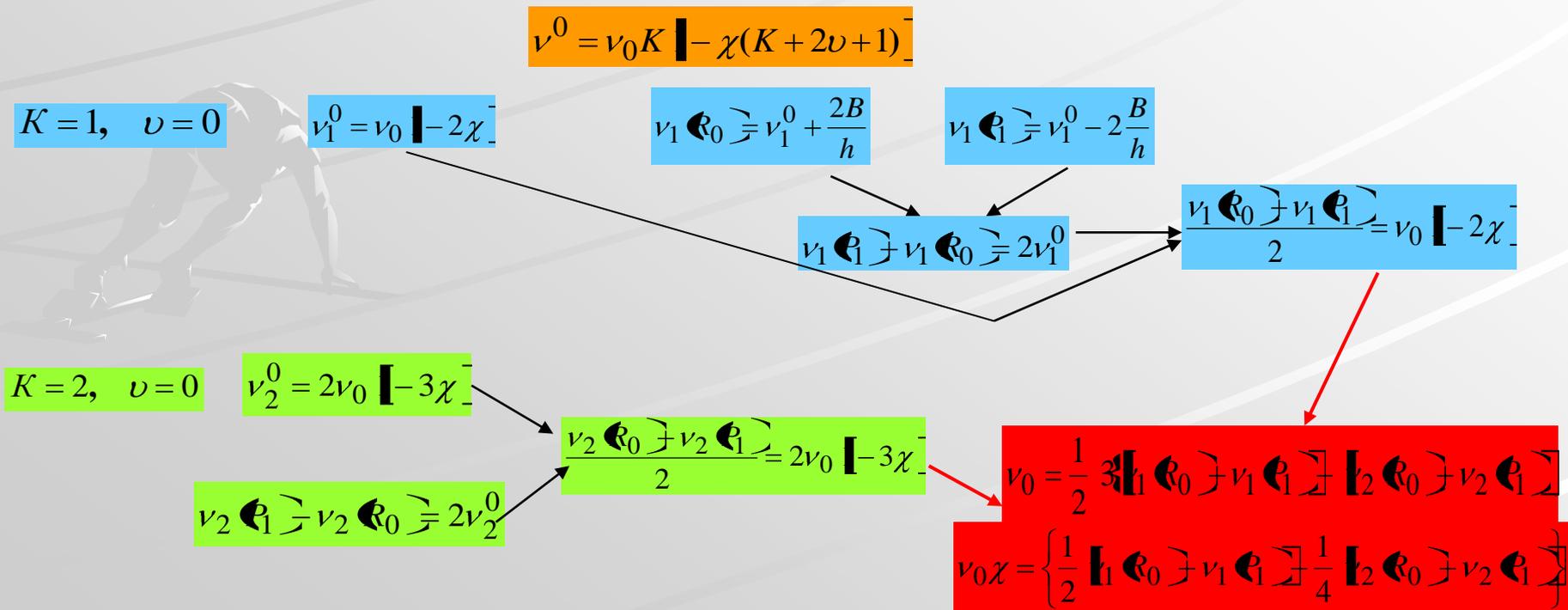


$$\nu^0 = \nu_0 K \left[1 - x(K+2\nu+1) \right] \quad \Delta\nu = 1, 2, 3, \dots = K$$

2 Определение параметров колебательного и вращательного движения двухатомной молекулы



Расчёт колебательных параметров двухатомной молекулы



3 Идентификация, качественный и количественный анализ соединений

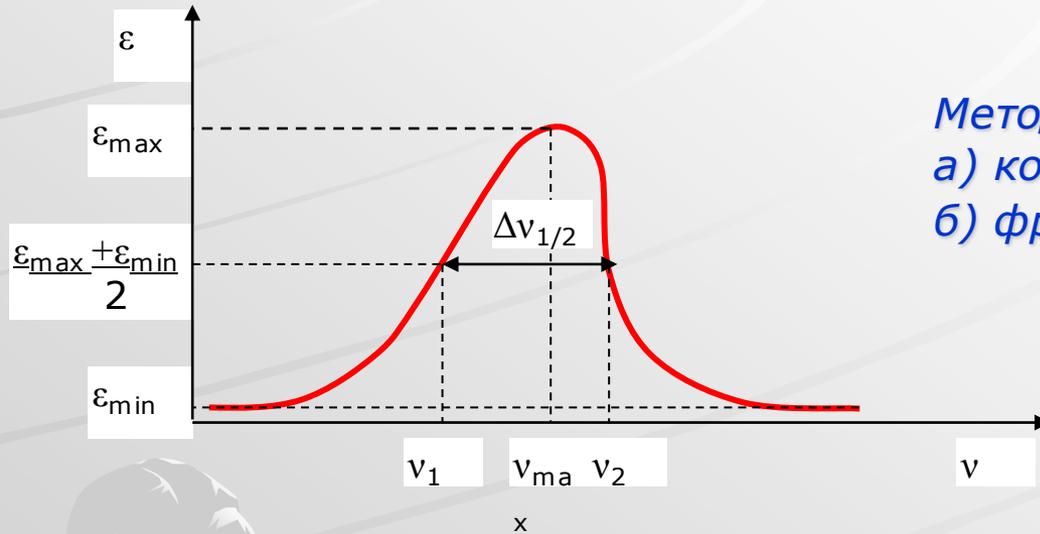
Физическая основа: высокая специфичность ИК и КР спектров

Для **идентификации** используются автоматизированные **спектрально-аналитические комплексы**



Качественный анализ смесей

Физическая основа: отождествление экспериментальных спектральных полос со справочными данными по их основным характеристикам



Методы:
а) компенсационный,
б) фракционной перегонки

1 Значение ε_{\max}

2 Значение ν_{\max}

3 Значение полуширины полосы $\Delta\nu_{1/2}$

4 Значение начальных моментов полосы $S_l = \int_{\nu_1}^{\nu_2} \nu^l \varepsilon(\nu) d\nu$

5 Значение центральных моментов полосы $M_l = \frac{1}{S_0} \int_{\nu_1}^{\nu_2} (\nu - \bar{\nu})^l \varepsilon(\nu) d\nu$

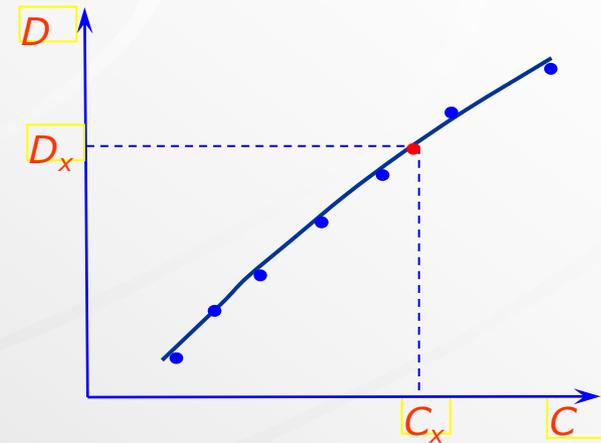
Количественный молекулярный анализ

Физическая основа:

А) однокомпонентные системы
- закон Бугера-Ламберта-Бера

$$D = \varepsilon_{\lambda} c l$$

Метод градуировочного графика



Б) многокомпонентные системы
- принцип аддитивности Фирордта

$$D_{\lambda} = l \sum_i \varepsilon_i c_i$$

Методы:

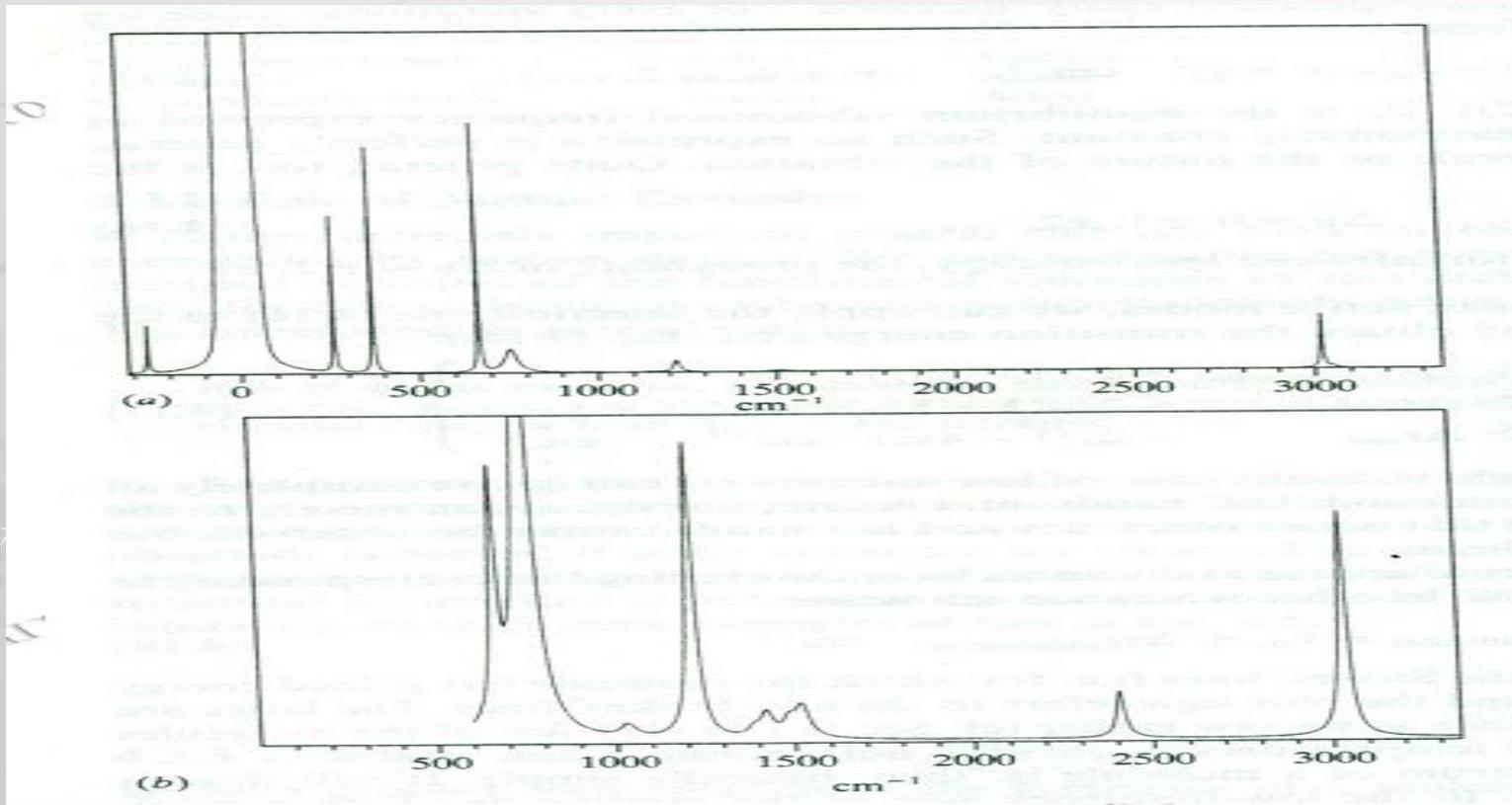
Метод Фирордта,

Метод отношения оптических плотностей,

Номографический метод

4 Определение симметрии молекулы на основе её колебательных спектров

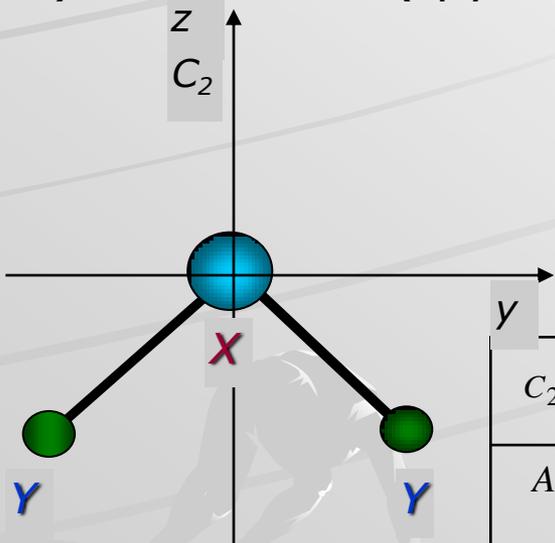
Определив **типы симметрии нормальных колебаний** и используя **правила отбора** для ИК и КР спектров, сравнив с экспериментально полученными спектрами, можно решить обратную задачу, то есть **определить симметрию** равновесной геометрической конфигурации молекулы.



Спектры ИК (внизу) и КР (вверху) хлороформа CHCl_3

Рассмотрим молекулу, брутто-формула XY₂.
 Возможные геометрические конфигурации:
 а) **нелинейная** (группа симметрии C_{2v}),
 б) **линейная** (группа симметрии D_{∞h})

а) **нелинейная** (группа симметрии C_{2v}),



$$n^s = \frac{1}{h} \sum_i h_i \chi_i(R) \chi_i^s(R)$$

$$\chi(\mathbf{C}_2) = 3N,$$

$$\chi(\sigma_v) = N_\sigma,$$

$$\chi(\mathbf{C}_2) = -3N_i,$$

$$\chi(\mathbf{C}_n^p) = N_{C_n^p} \left(1 + 2 \cos \frac{2\pi p}{n} \right),$$

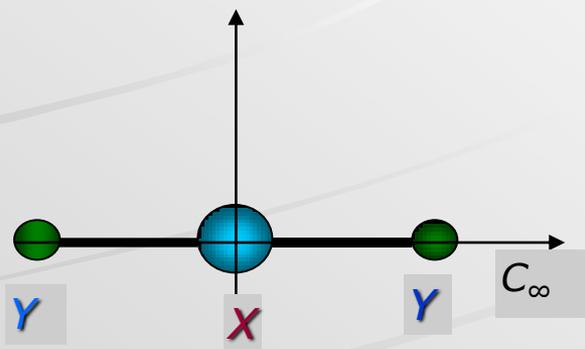
$$\chi(\mathbf{C}_n^p) = N_{S_{2n}^p} \left[\chi(\mathbf{C}_n^p) + 2 \cos \frac{2\pi p}{n} \right]$$

$$n_{\nu}^s = n^s - n^s(\mathbf{C}_2) - n^s(\mathbf{C}_2)$$

C _{2v}	I	C ₂ ^z	σ _v (xz)	σ _v (yz)	ИК		КР	n ^s	n _ν ^s
A ₁	1	1	1	1	T _z		xx, yy, zz	3	2:(ν ^s , δ) ИК, КР
A ₂	1	1	-1	-1		R _z	xy	1	0
B ₁	1	-1	1	-1	T _x	R _y	xz	2	0
B ₂	1	-1	-1	1	T _y	R _x	yz	3	(ν ^{as}) ИК, КР
χ _i (R)	9	-1	1	3					

все 3 частоты проявляются в экспериментальных ИК и КР спектрах

б) **линейная** (группа симметрии $D_{\infty h}$)



Результаты экспериментов:

Молекула	Частота, см^{-1}	Активность	Группа симметрии	Обозначение частоты	Активность
H_2O	ν^s , 3655	ИК, КР	C_{2v}	ν^s	КР
	ν^{as} , 3755	ИК, КР		ν^{as}	ИК
	δ , 1594	ИК, КР		δ	ИК
CO_2	ν^s , 1388	КР	$D_{\infty h}$	ν^s	КР
	ν^{as} , 2349	ИК		ν^{as}	ИК
	δ , 667	ИК		δ	ИК

A close-up photograph of a plant with vibrant green, finely divided, fern-like leaves and several small, five-petaled pink flowers. The flowers have a white center and a delicate pink hue. The background is a soft-focus green, suggesting a dense garden or field. The overall scene is bright and fresh, with natural lighting.

Желаю успехов!