



**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**

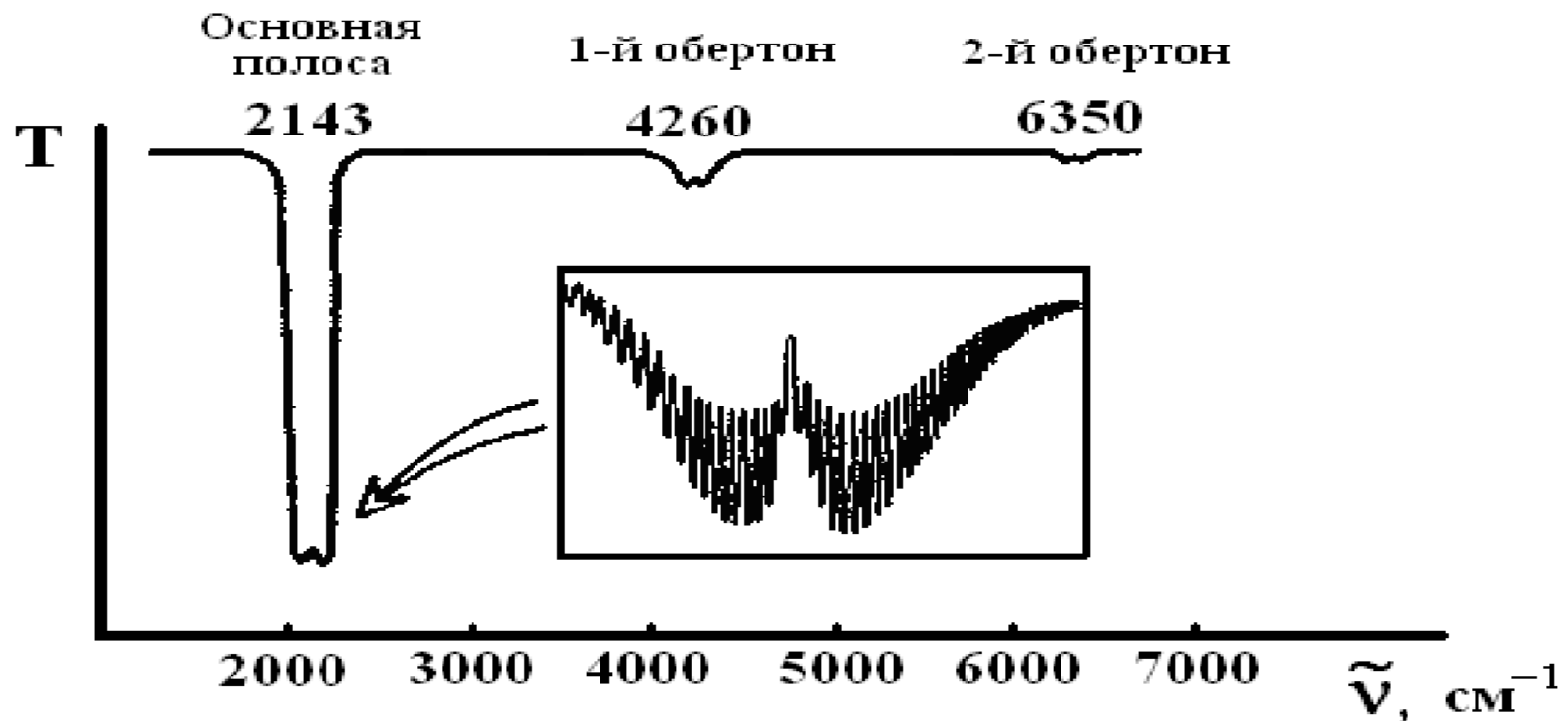
# 1 Вращательная структура колебательных полос в приближении жёсткого ротатора

В адиабатическом приближении

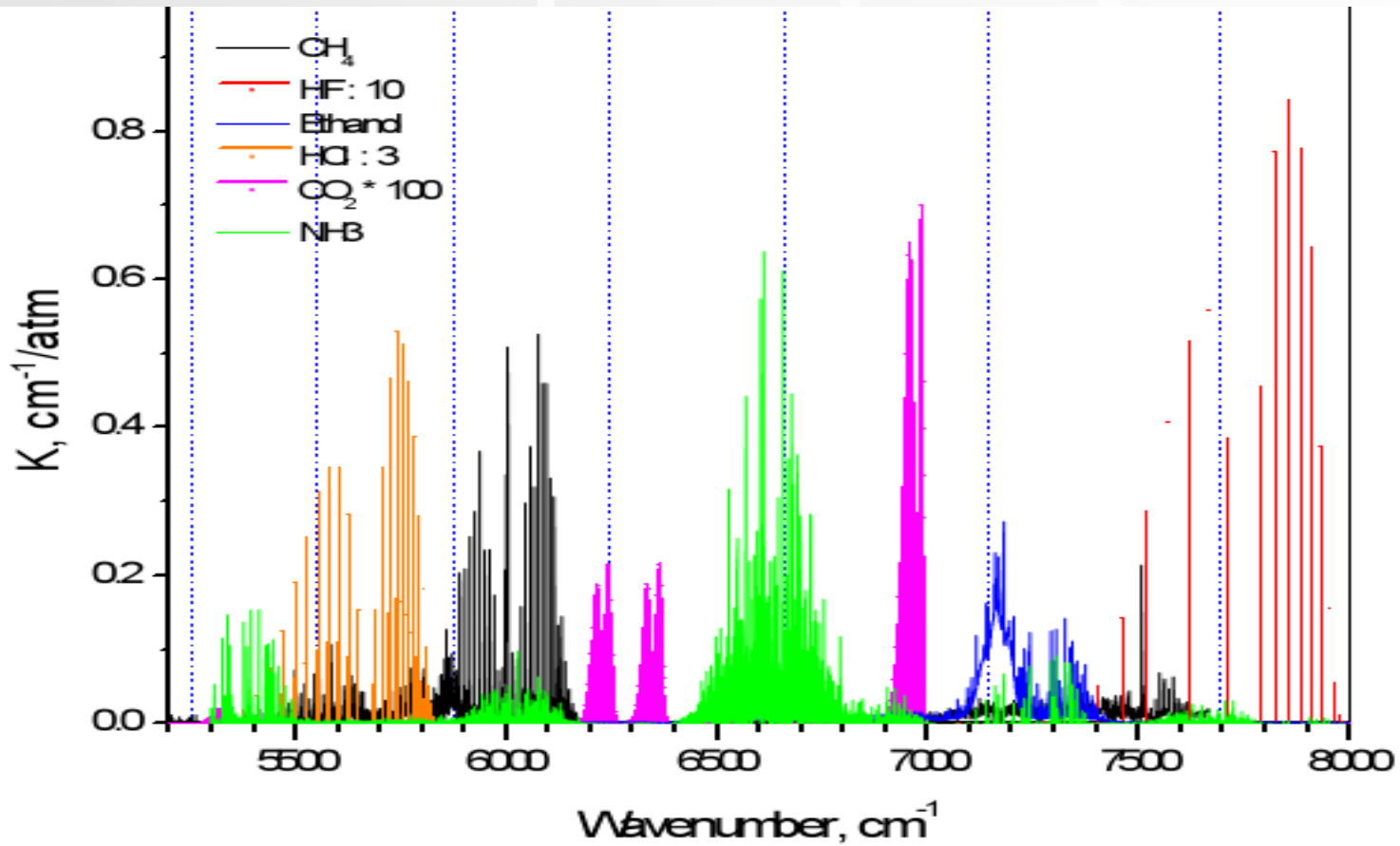
$$E_{\nu, J} = E_{\nu} + E_J$$

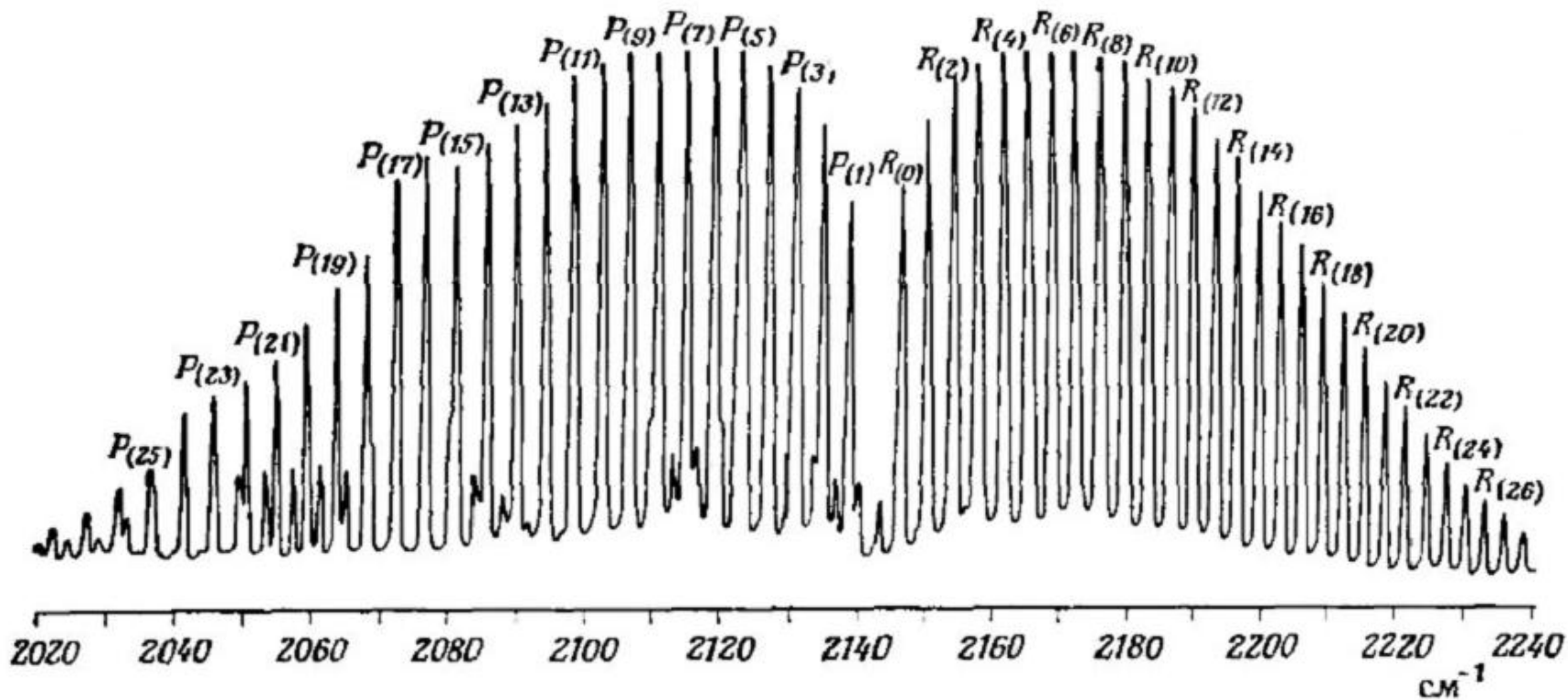
$$E_{\nu, J} = h\nu_0 \left( \nu + \frac{1}{2} \right) - h\nu_0 \chi \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 + BJ \left( J + 1 \right) \quad (7.1)$$

## 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:

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

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

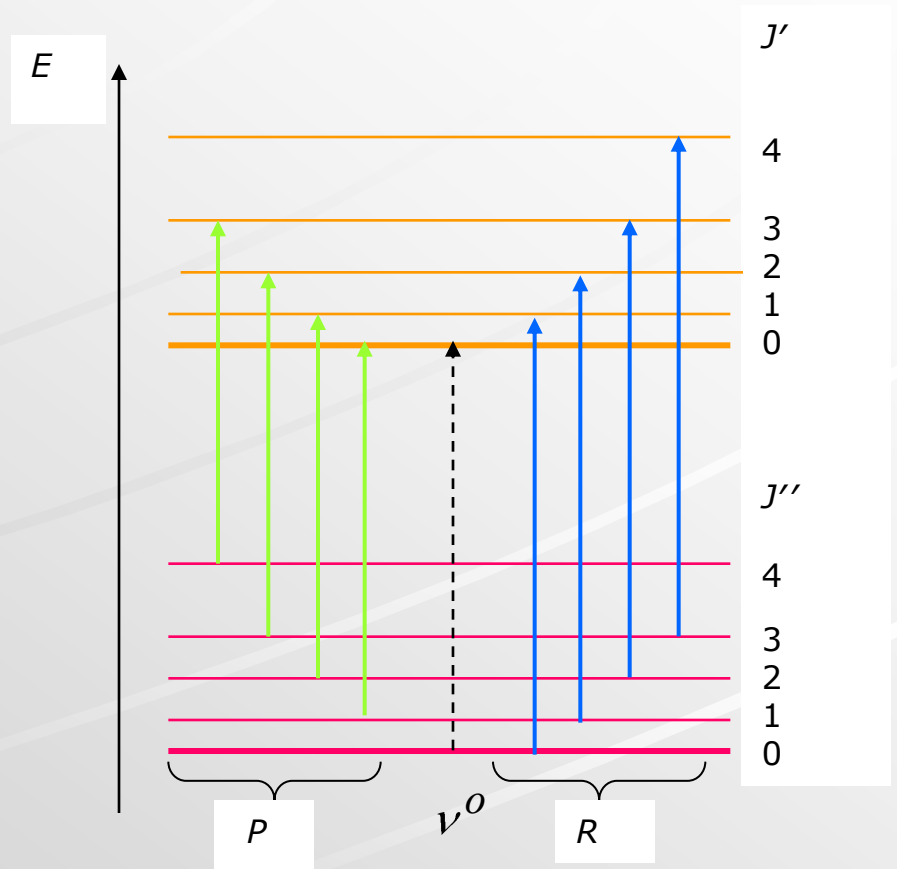
КР    ИК    КР    ИК    КР

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

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

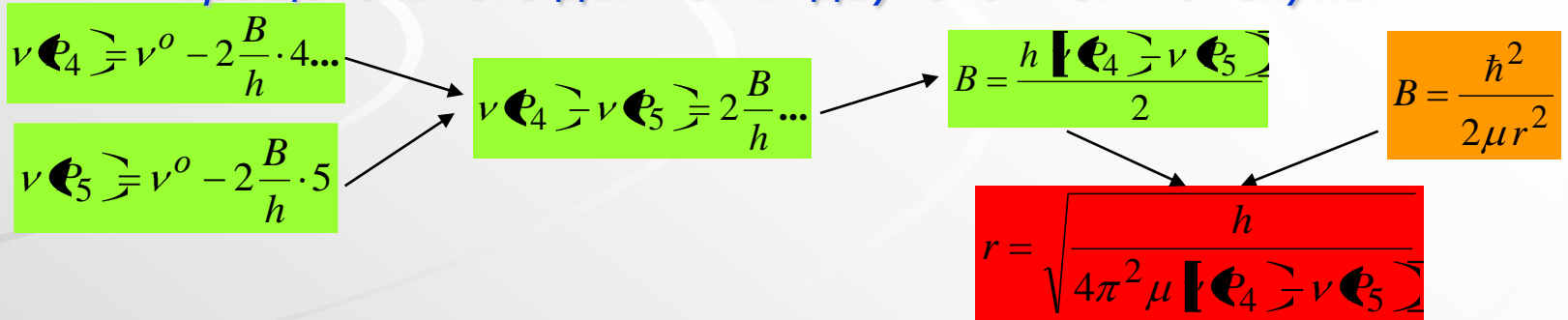
$$(\Delta J = J' - J'')$$

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

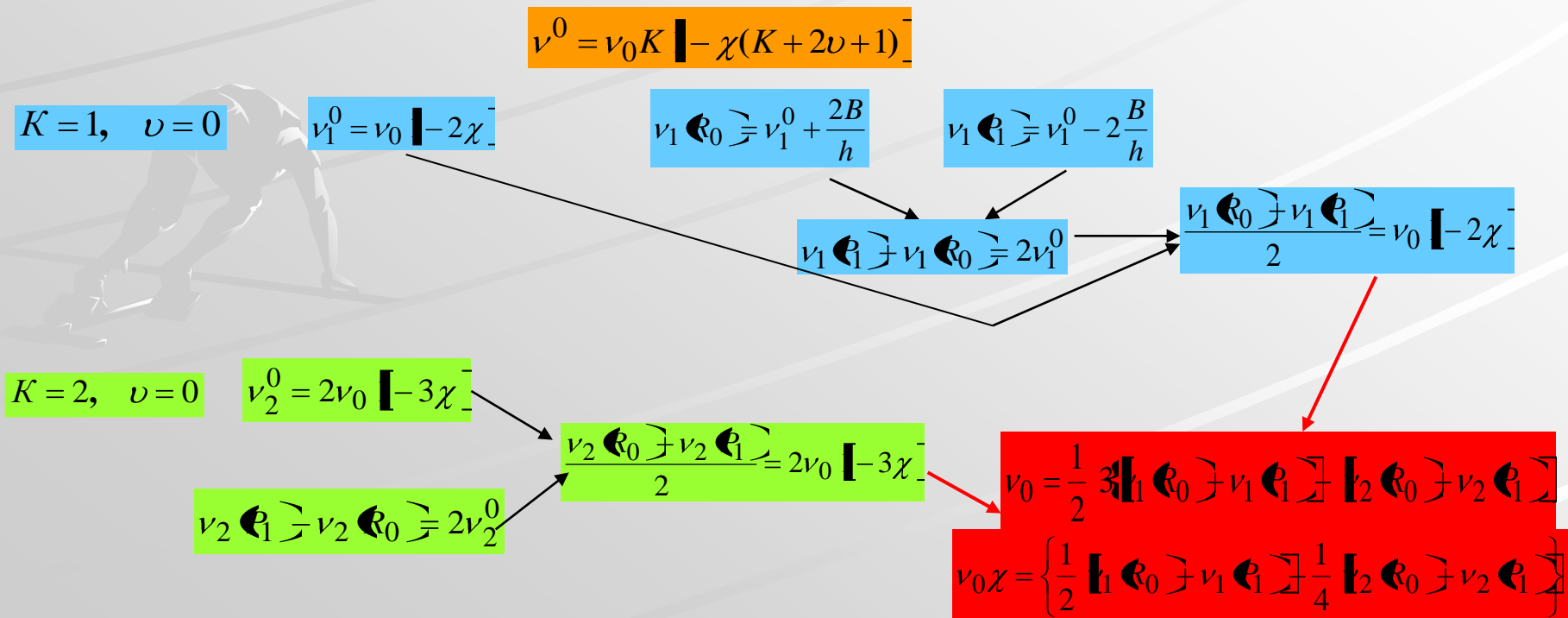


$$\nu^0 = \nu_0 K \left[ 1 - x(K + 2\nu + 1) \right] \quad \Delta\nu = 1, 2, 3, \dots = K$$

## 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

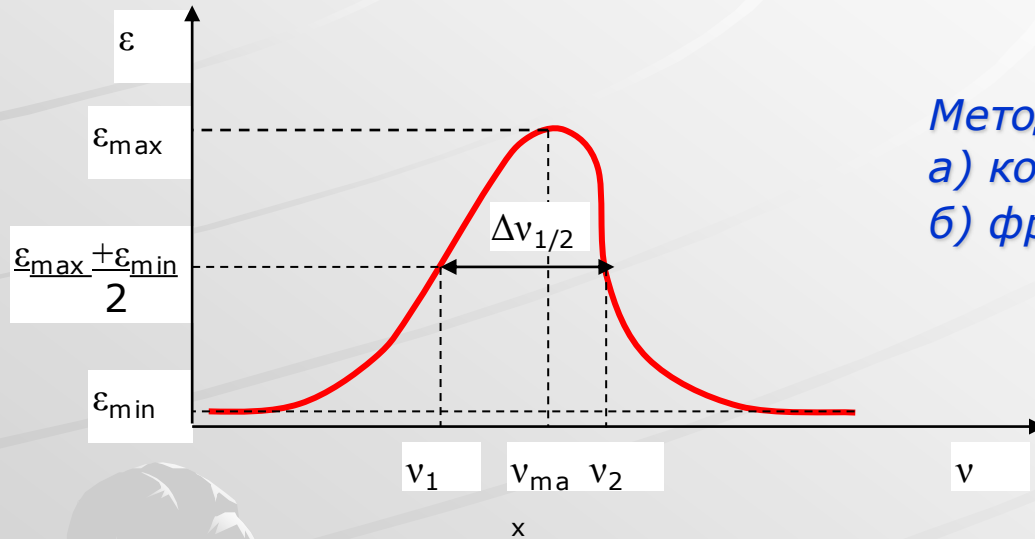
Для **идентификации** используются автоматизированные **спектрально-аналитические комплексы**





## Качественный анализ смесей

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



Методы:  
 а) компенсационный,  
 б) фракционной перегонки

1 Значение  $\varepsilon_{\max}$

2 Значение  $\nu_{\max}$

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

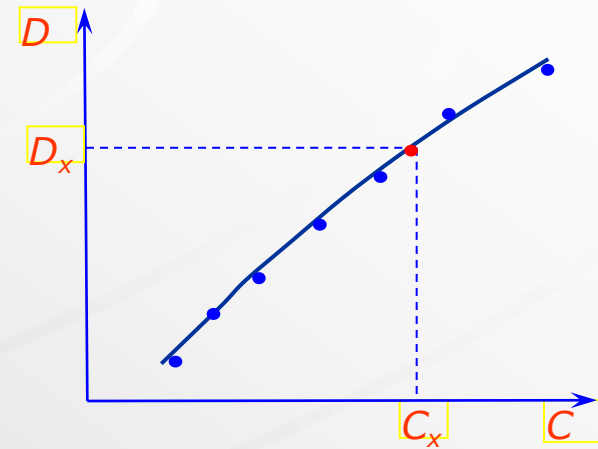
# Количественный молекулярный анализ

## 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:

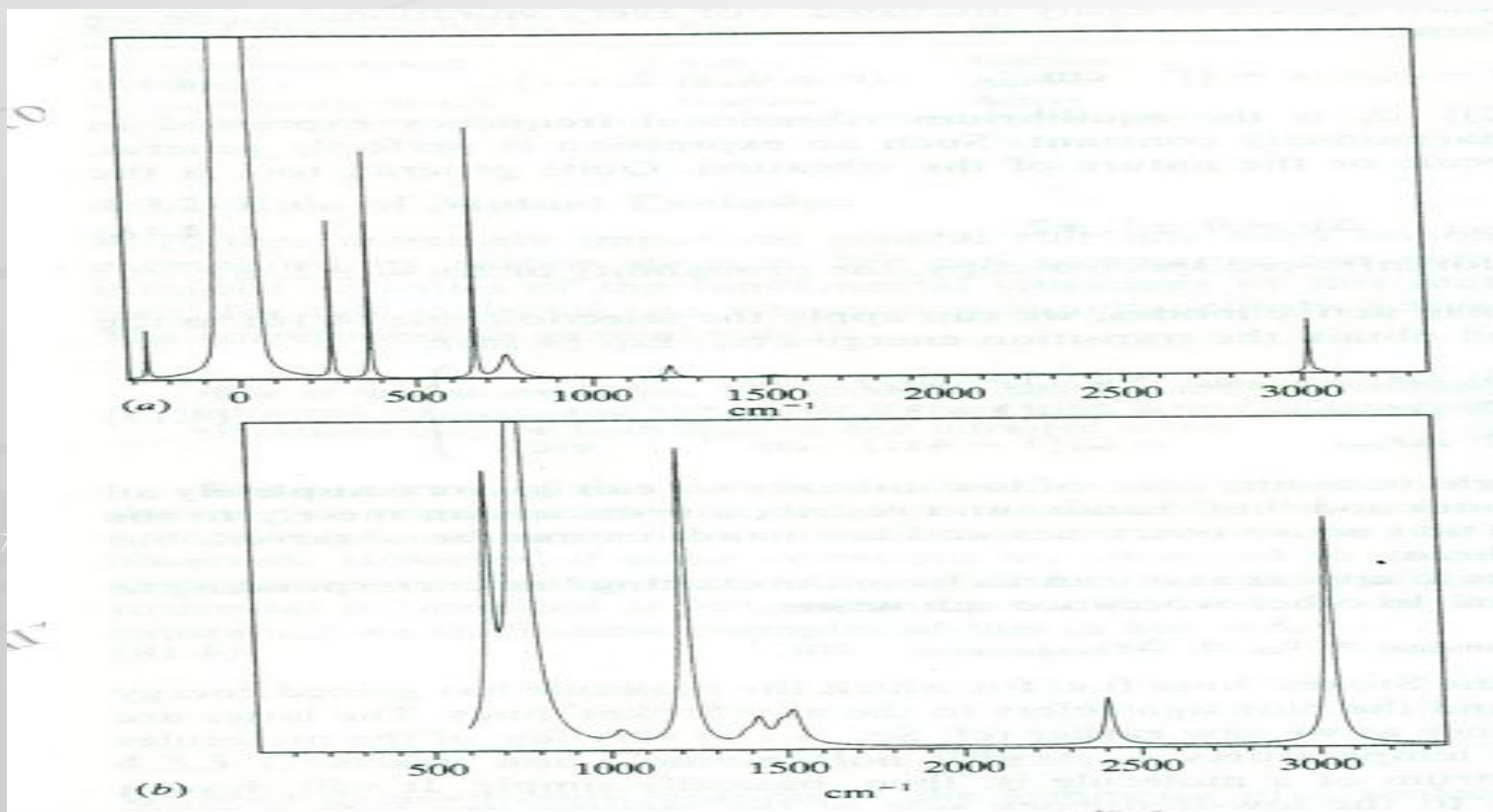
Метод Фирордта,

Метод отношения оптических плотностей,

Номографический метод

## 4 Определение симметрии молекулы на основе её колебательных спектров

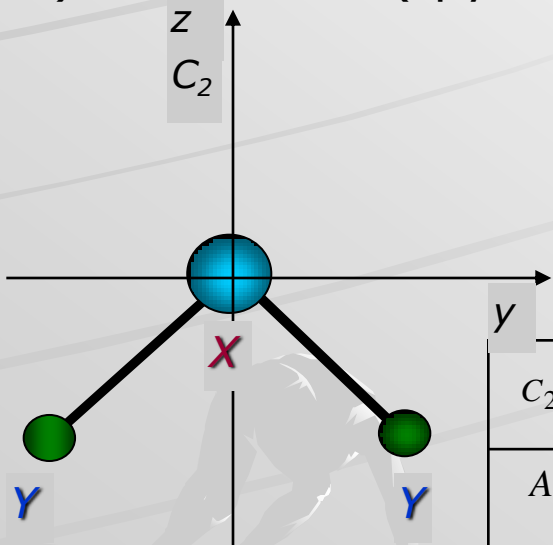
Определив **типы симметрии нормальных колебаний** и используя **правила отбора** для ИК и КР спектров, сравнив с экспериментально полученными спектрами, можно решить обратную задачу, то есть **определить симметрию** равновесной геометрической конфигурации молекулы.



Спектры ИК (внизу) и КР (вверху) хлороформа  $\text{CHCl}_3$

Рассмотрим молекулу, брутто-формула  $XY_2$ .  
 Возможные геометрические конфигурации:  
 а) **нелинейная** (группа симметрии  $C_{2v}$ ),  
 б) **линейная** (группа симметрии  $D_{\infty h}$ )

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



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

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

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

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

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

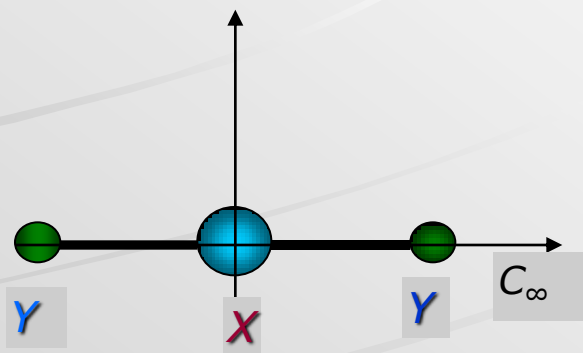
$$\chi(\mathbf{C}_n^p) = N_{S_{2n}^p} \left[ \chi(\mathbf{C}_n^p) + 2 \cos \frac{2\pi p}{n} \right]$$

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

| $C_{2v}$             | $I$ | $C_2^z$ | $\sigma_v$<br>(xz) | $\sigma_v$<br>(yz) | ИК    |       | КР            | $n^s$ | $n_{\nu}^s$                   |
|----------------------|-----|---------|--------------------|--------------------|-------|-------|---------------|-------|-------------------------------|
| $A_1$                | 1   | 1       | 1                  | 1                  | $T_z$ |       | xx, yy,<br>zz | 3     | $2:(\nu^s, \delta)$<br>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     | $(\nu^{as})$ ИК, КР           |
| $\chi_i(\mathbf{R})$ | 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, $\text{см}^{-1}$ | Активность | Группа симметрии | Обозначение частоты | Активность |
|----------------------|---------------------------|------------|------------------|---------------------|------------|
| $\text{H}_2\text{O}$ | $\nu^s$ , 3655            | ИК, КР     | $C_{2v}$         | $\nu^s$             | КР         |
|                      | $\nu^{as}$ , 3755         | ИК, КР     |                  | $\nu^{as}$          | ИК         |
|                      | $\delta$ , 1594           | ИК, КР     |                  | $\delta$            | ИК         |
| $\text{CO}_2$        | $\nu^s$ , 1388            | КР         | $D_{\infty h}$   | $\nu^s$             | КР         |
|                      | $\nu^{as}$ , 2349         | ИК         |                  | $\nu^{as}$          | ИК         |
|                      | $\delta$ , 667            | ИК         |                  | $\delta$            | ИК         |

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!