

**Добро пожаловать!**

# **Тема 1 Виды движения в молекуле, типы молекулярных спектров**

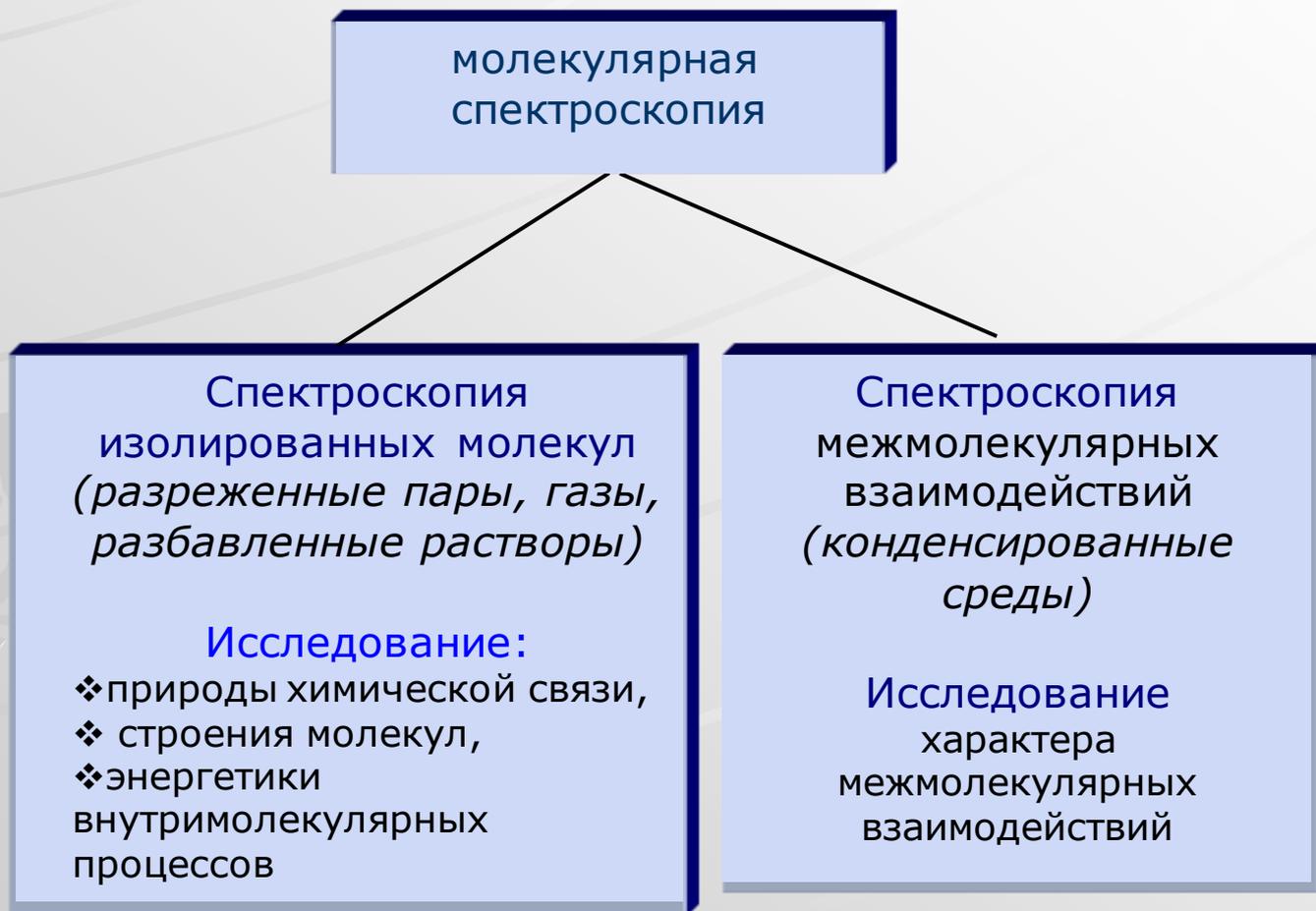
**1 Классификация молекулярных спектров**

**2 Адиабатическое приближение при описании молекулярных спектров**

**3 Уравнение Шрёдингера для молекулы**

**4 Сущность метода последовательных приближений при решении уравнения Шрёдингера для молекулы**

# 1 Классификация молекулярных спектров



## Общий вид уравнения Шрёдингера

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \Delta_i + e^2 \sum_{i < j=1}^n \frac{e^2}{r_{ij}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{\Delta_{\alpha}}{M_{\alpha}} + \sum_{\alpha < \beta=1}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{\rho_{\alpha\beta}} - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{\alpha i}}$$

виды  
движения  
молекулы

**Электронное**  
– это движение электронов  
молекулы относительно ее  
ядер

**Колебательное**  
– это периодическое  
изменение взаимного  
расположения ядер  
(межъядерных расстояний и  
валентных углов)

**Вращательное**  
– это периодическое  
изменение ориентации  
молекулы как целого в  
пространстве

## Число степеней свободы движения молекулы в системе центра инерции

|                     | $P_j$ | $P_v$  | $P_e$ |
|---------------------|-------|--------|-------|
| линейная молекула   | 2     | $3N-5$ | $3n$  |
| нелинейная молекула | 3     | $3N-6$ | $3n$  |

$$\hat{H}(x, \rho, \theta) = \hat{T}_e(x) + V(x, \rho) + \hat{T}_v(\rho) + \hat{T}_j(\theta, \rho)$$

$$\hat{T}_e(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \Delta_i \qquad \hat{T}_v(\rho) + \hat{T}_j(\theta, \rho) = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{\Delta_\alpha}{M_\alpha}$$

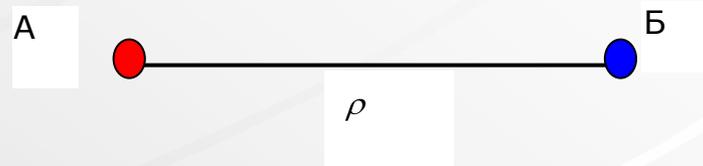
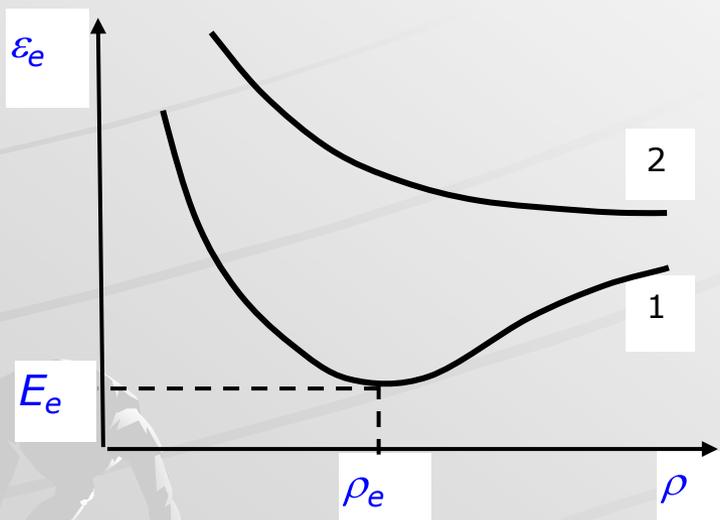
$$V(x, \rho) = \sum_{i < j=1}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{\alpha < \beta=1}^N \frac{z_\alpha z_\beta e^2}{\rho_{\alpha\beta}} - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{z_\alpha e^2}{r_{\alpha i}}$$

$$\Psi(x, \rho, \theta) = \psi_e(x, \rho) \psi_v(\rho) \psi_j(\theta, \rho)$$

## Уравнение Шрёдингера для электронного движения молекулы

$$\hat{H}_e \Psi_e = \varepsilon_e \Psi_e$$

$$\hat{H}_e(x, \rho) = \hat{T}_e(x) + V(x, \rho)$$



1-устойчивое электронное состояние  
2-неустойчивое электронное состояние

## Уравнение Шрёдингера для колебательного движения молекулы

$$\hat{H}_v \psi_v = E_v \psi_v \longrightarrow E_v$$

$$\hat{H}_v = \hat{T}_v + \hat{V}_v$$

## Уравнение Шрёдингера для вращательного движения молекулы

$$\hat{H}_J \psi_J = E_J \psi_J \longrightarrow E_J$$

$$E = E_e + E_v + E_J$$

$$E_e \gg E_v \gg E_J$$

$$\Delta E_e \gg \Delta E_v \gg \Delta E_J$$

Таблица 1. Области электромагнитного излучения

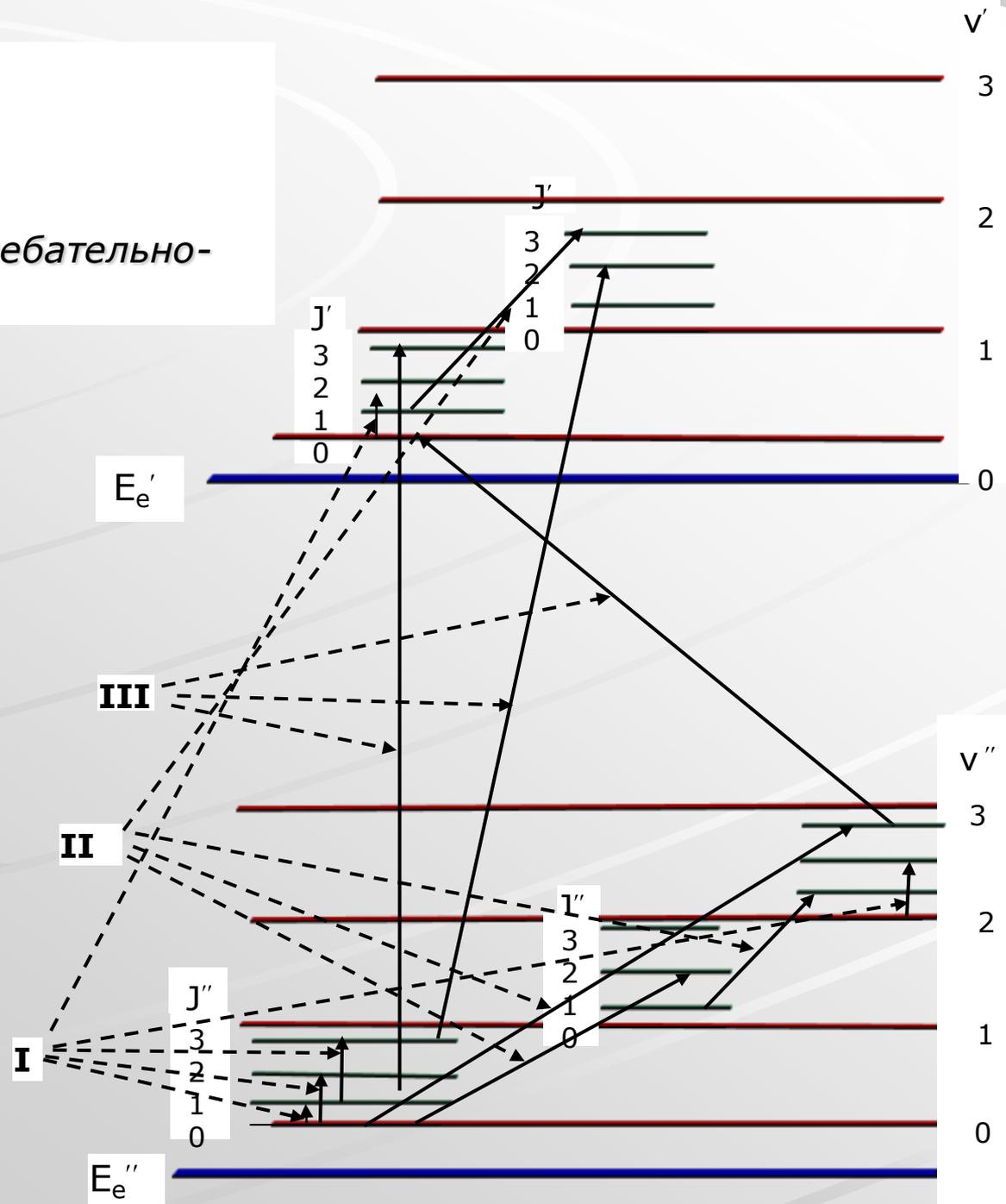
| Область спектра                     | Длина волны $\lambda$ , см                 | Волновое число $\tilde{\nu}$ , см <sup>-1</sup> | Энергия E, кДж/моль | Молекулярная причина поглощения                                 |
|-------------------------------------|--|---|---------------------|---|
| Радиоволны                          |  |   |                     |   |
| ↑                                   |  |   |                     |   |
| Микроволновая                       | 10 – 10 <sup>1</sup>                       | 10 <sup>-1</sup> – 10                           | 0.0012 – 0.12       | Вращение молекул  |
| ИК дальняя                          | 10 <sup>1</sup> – 5·10 <sup>3</sup>        | 10 – 200  | 0.12 – 2.4          | Колебания ядер и атомов в молекуле<br>Переходы валентных эл-нов |
| ИК средняя                          | 5·10 <sup>3</sup> – 2·10 <sup>4</sup>      | 200 – 5000                                      | 2.4 – 60            |   |
| ИК ближняя                          | 2·10 <sup>4</sup> – 0.76·10 <sup>4</sup>   | 5000 – 13000                                    | 60 – 155            |   |
| Видимая                             | 0.76·10 <sup>4</sup> – 0.4·10 <sup>4</sup> | 1.3·10 <sup>4</sup> – 2.5·10 <sup>4</sup>       | 155 – 300           |   |
| УФ ближняя                          | 0.4·10 <sup>4</sup> – 0.2·10 <sup>4</sup>  | 3.5·10 <sup>4</sup> – 5·10 <sup>4</sup>         | 300 – 598           |   |
| УФ дальняя                          | 0.2·10 <sup>4</sup> – 10 <sup>6</sup>      | 5·10 <sup>4</sup> – 10 <sup>6</sup>             | 598 – 12000         |   |
| ↓                                   |  |   |                     |   |
| Рентгеновское и $\gamma$ -излучение |  |   |                     |   |

# Переходы

*I* – вращательные;

*II* – колебательно-вращательные;

*III* – электронно-колебательно-вращательные



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!