



**Добро пожаловать!**

# **Тема Исследование строения молекул на основе их вращательных спектров**

- 1 Расчёт геометрических параметров линейных молекул*
- 2 Расчёт геометрических параметров молекул типа асимметричного волчка*
- 3 Определение электрических дипольных моментов молекул*
- 4 Приборы для исследования вращательных спектров молекул*

# 1 Расчёт геометрических параметров линейных молекул

Геометрическими параметрами молекулы в общем случае являются межъядерные расстояния (длины химических связей) и валентные углы

1 Определение –  $r_v$  структуры  
 2 Определение –  $r_e$  структуры

$$r_{XY} = |a_X| + a_Y, \quad r_{YZ} = a_Z - a_Y \quad (1)$$

А) Определение –  $r_v$  структуры

Последовательность действий:  $v \rightarrow B \rightarrow I \rightarrow a_X, a_Y, a_Z$

$$v = \frac{2B}{h}(J+1) - \frac{4D}{h}(J+1)^3 \quad (2) \quad B = \frac{\hbar^2}{2I} \quad (3)$$

$$I = \sum_i m_i a_{xi}^2 \quad I = m_X a_X^2 + m_Y a_Y^2 + m_Z a_Z^2 \quad (4)$$

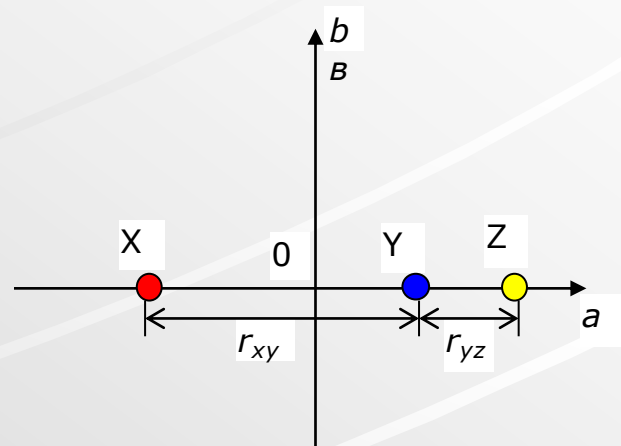
$$\sum_i m_i a_i = 0 \quad -m_X a_X + m_Y a_Y + m_Z a_Z = 0 \quad (5)$$

$$B_v = \frac{\hbar^2}{2(m_X a_{vX}^2 + m_Y a_{vY}^2 + m_Z a_{vZ}^2)} \quad (6)$$

$$B_v^i = \frac{\hbar^2}{2(m_X^i a_{vX}^2 + m_Y a_{vY}^2 + m_Z a_{vZ}^2)} \quad (7)$$

Решив систему (5) – (7), получим  $a_{vX}, a_{vY}, a_{vZ}$

Из (1) получим  $(r_{XY}, r_{YZ})_v$



## В) Определение $r_e$ структуры

Необходимо найти значения вращательной постоянной равновесной конфигурации молекулы  $B_e$ .

$$B_\nu = B_e - \sum_{s=1}^{\gamma} \alpha_s \left( \nu_s + \frac{g_s}{2} \right) \quad (8) \quad \gamma \leq k_\nu \quad k_\nu = 3N - 5$$

Для рассматриваемой молекулы XYZ

$$k_\nu = 4 \quad \gamma = 3 \quad g_1 = g_2 = 1, \quad g_3 = 2$$

$$B_\nu = B_e - \alpha_1 \left( \nu_1 + \frac{1}{2} \right) - \alpha_2 \left( \nu_2 + \frac{1}{2} \right) - \alpha_3 (\nu_3 + 1)$$

	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$
1	0	0	0
2	1	0	0
3	0	1	0
4	0	0	1

$$B_1 = B_e - \frac{1}{2} \alpha_1 - \frac{1}{2} \alpha_2 - \alpha_3$$

$$B_2 = B_e - \frac{3}{2} \alpha_1 - \frac{1}{2} \alpha_2 - \alpha_3$$

$$B_3 = B_e - \frac{1}{2} \alpha_1 - \frac{3}{2} \alpha_2 - \alpha_3$$

$$B_4 = B_e - \frac{1}{2} \alpha_1 - \frac{1}{2} \alpha_2 - 2\alpha_3$$

$$(9) \Rightarrow B_e$$

## 2 Расчёт геометрических параметров молекул типа асимметричного волчка

Рассмотрим определение геометрического строения трехатомной молекулы  $XY_2$ :  
расстояние  $l_o$  и валентный угол  $\theta$

$$I_b = m_X a_X^2 + 2m_Y a_Y^2 \quad (10) \quad I_a = 2m_Y b_Y^2 \quad (11) \quad m_X a_X - 2m_Y a_Y = 0 \quad (12)$$

Свяжем геометрические параметры  $l_o$  и  $\theta$  с координатами ядер

$$b_Y = l_o \sin \frac{\theta}{2} \quad (13) \quad a_X + a_Y = l_o \cos \frac{\theta}{2} \quad (14)$$

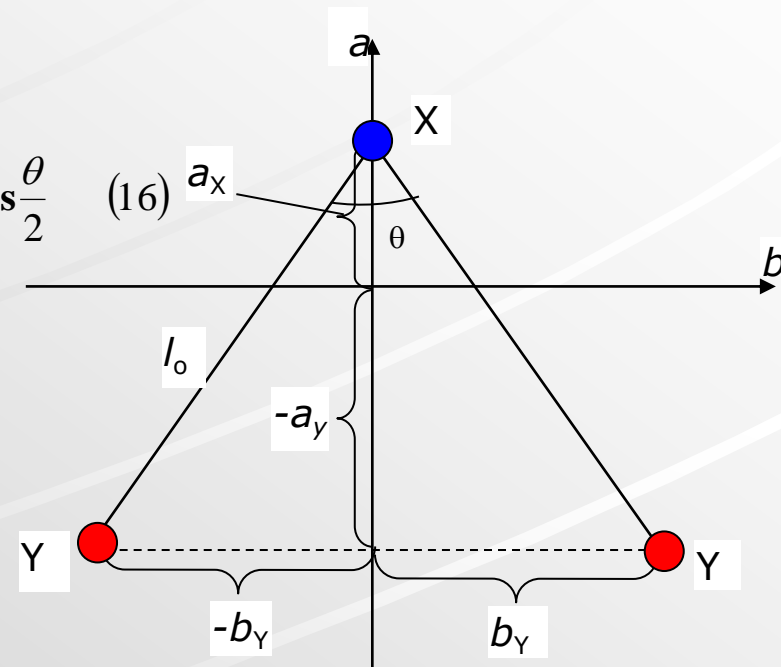
Из уравнений (12) и (14) получим

$$a_X = \frac{2m_Y}{2m_Y + m_X} l_o \cos \frac{\theta}{2} \quad (15) \quad a_Y = \frac{m_X}{2m_Y + m_X} l_o \cos \frac{\theta}{2} \quad (16)$$

$$(13) \rightarrow (11) \quad (15), (16) \rightarrow (10)$$

$$I_a = 2m_Y l_o^2 \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (17)$$

$$I_b = \frac{2m_Y m_X}{2m_Y + m_X} l_o^2 \cos^2 \frac{\theta}{2} \quad (18)$$



$$\angle \theta = 2 \arctg \sqrt{\frac{m_X}{2m_Y + m_X} \frac{I_a}{I_b}} \quad (19)$$

$$l_o = \sqrt{\frac{m_X I_a + (2m_Y + m_X) I_b}{2m_Y m_X}} \quad (20)$$

# 3 Определение электрических дипольных молекул

основано на использовании **эффекта Штарка** в МВ области

## А) Двухатомные и линейные молекулы

$$E_{\text{вр}}(\varepsilon_0) = BJ(J+1) - \frac{P^2 \varepsilon_0^2}{2BJ(J+1)} \cdot \frac{3m_J^2 - J(J+1)}{(2J-1)(2J+3)}$$

$\vec{\varepsilon}_0$  - напряжённость электрического поля  
 $m_J = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$

Спектры МВ поглощения  $\Delta J = +1$

При  $\vec{\varepsilon}_0 \parallel \vec{E}_V$   $\Delta m_J = 0$

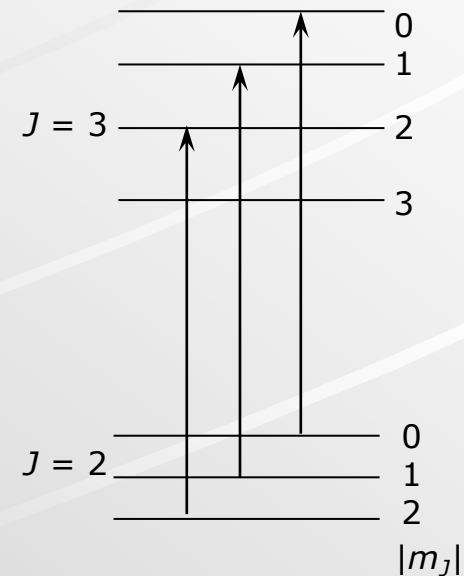
$$\nu = \nu_0 + \frac{2P^2 \varepsilon_0^2}{h^2 \nu_0} \left[ \frac{3m_J^2 (8J^2 + 16J + 5) - 4J(J+1)^2 (J+2)}{J(J+2)(2J-1)(2J+1)(2J+3)(2J+5)} \right]$$

$$\nu_0 = \frac{2B}{h} (J+1) \quad \text{при} \quad \varepsilon_0 = 0$$

Определив экспериментально

$$\Rightarrow (21) \Rightarrow P$$

$$\Delta \nu = \nu - \nu_0$$



## Б) Молекулы типа симметричного вытянутого волчка

$$E_{\text{вр}} = BJ(J+1) + (A-B)K^2 - P\varepsilon_0 \frac{Km_J}{J(J+1)} \quad A-B > 0 \quad m_J = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$$

$$K = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$$

Спектры МВ поглощения  $\Delta J = +1$   $\Delta m_J = 0$   $\Delta K = 0$

$$\nu = \nu_0 + \frac{2m_J KP \varepsilon_0}{hJ(J+1)(J+2)} \quad (22) \quad \nu_0 = \frac{2B}{h}(J+1) \quad \text{при} \quad \varepsilon_0 = 0$$

Определив экспериментально  $\Delta \nu = \nu - \nu_0 \Rightarrow (22) \Rightarrow P$

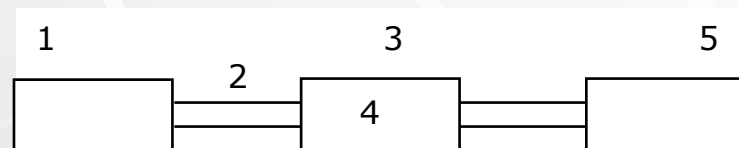
Аналогично для симметричного сплюснутого волчка

## В) Молекулы типа асимметричного волчка

$$\Delta E(\varepsilon_0) = \varepsilon_0^2 \sum_{\alpha=a,b,c} A_{\alpha}(\chi, J_{\tau}, M^2) P_{\alpha}^2$$

$P_{\alpha}$  - проекции дипольного момента на оси главной системы

## 4 Приборы для исследования вращательных спектров молекул



1 – источник, 2 – волновод, 3 – согласование,  
4 – образец, 5 – детектор

Схема радиоспектрометра

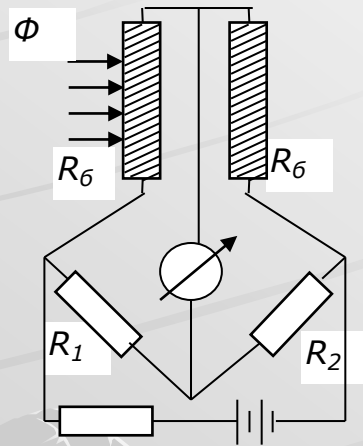
### А) Источники МВ (СВЧ) излучения

Тип генератора	Диапазон длин волн, мм	Мощность излучения, Вт	Примечания
Клистрон	2-100	~0.1	Низкий уровень шумов, высокая надежность
Магнетрон	2-100	$1 \cdot 10^6$	Нестабильность генерируемой частоты, высокое напряжение и интенсивное охлаждение
Лампа обратной волны (ЛОВ)	0,1 600		Нестабильность генерируемой частоты
Генераторный лавинопролетный диод (ГЛПД)	8-100	~0.05	Малые габариты, экономичность, высокий уровень шумов
Генератор на диоде Ганна	8-100	~0.65	Малые габариты, экономичность, высокий уровень шумов



## Б) Приёмники МВ (СВЧ) излучения

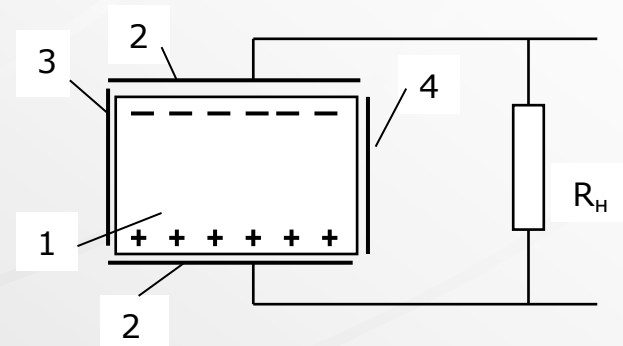
болометры



зависимость электрического сопротивления материала от температуры

**металлические** (золото, никель, висмут),  
**полупроводниковые** (германий, легированный галлием),  
**Сверхпроводящие** (нитрид ниобия)

пироэлектрические приемники.



1 – пироэлектрик; 2 – электроды;  
3 – чернь; 4 – отражающее покрытие;

изменение дипольного момента кристалла, не имеющего центра симметрии, при нагревании излучением ( $BaTiO_3$ ,  $LiNbO_3$ ,  $TaNbO_3$  и др.)

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!