
ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ В ХИМИИ

Лекции для студентов 3-го курса дневного отделения
химического факультета ННГУ им. Н.И. Лобачевского

Лекция 15.

Вращательная (микроволновая) спектроскопия

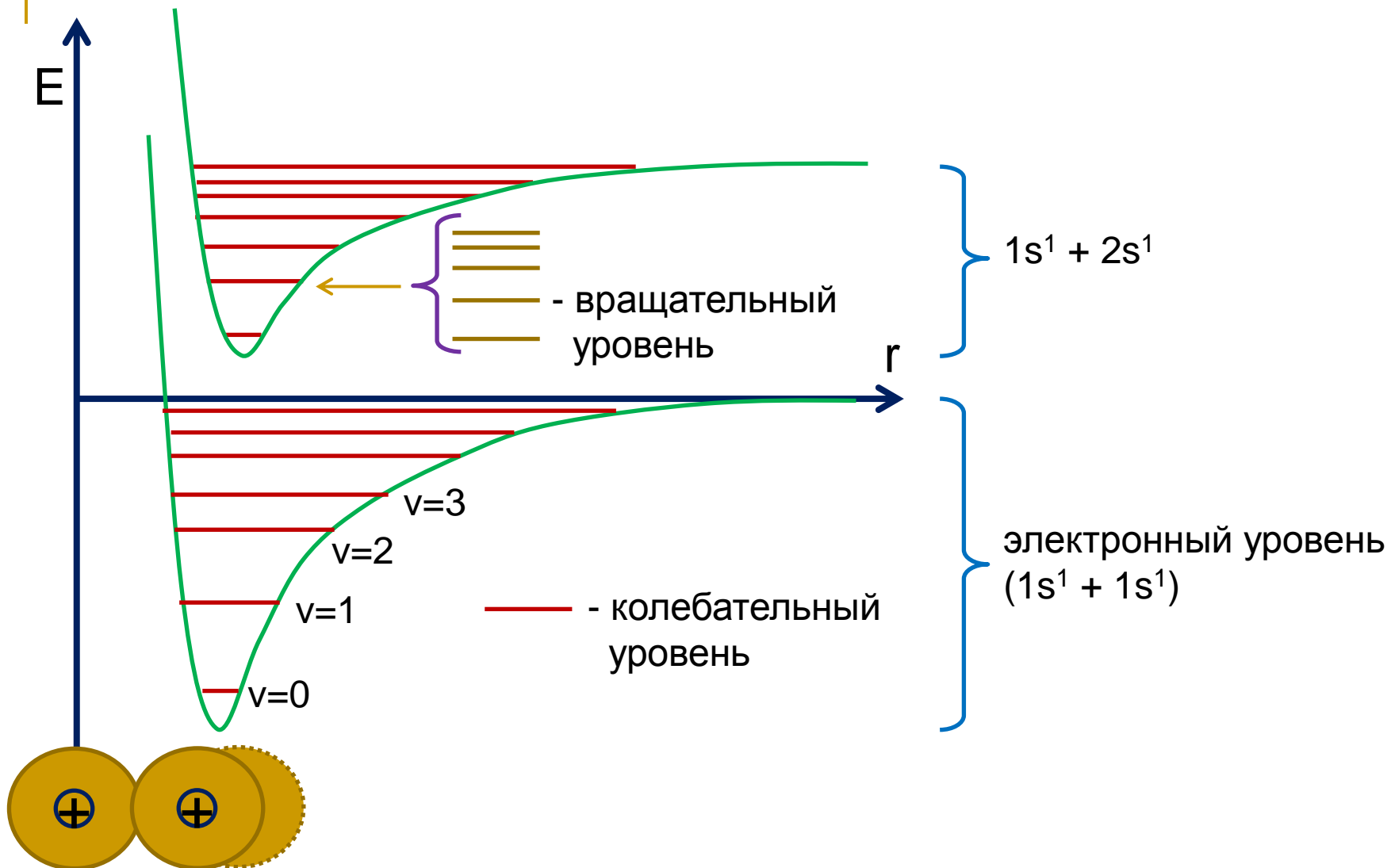
Лектор: д.х.н., профессор кафедры химии твердого тела ХФ ННГУ
Сулейманов Евгений Владимирович

Литература (специализированная)

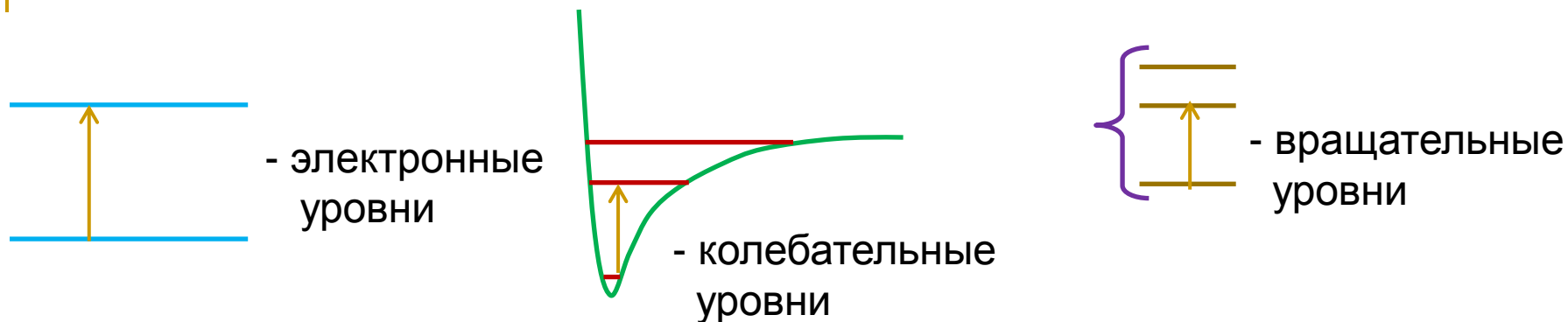
1. Мальцев А.А. Молекулярная спектроскопия. М.: Изд-во МГУ, 1980. 272 с.

Примечание: см. также общую литературу по ФМИ

Энергетические уровни двухатомной молекулы



Виды молекулярной спектроскопии



Электронная спектроскопия

Колебательная спектроскопия (ИКС, СКР)

Микроволновая (вращательная) спектроскопия

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\omega$$

ν – частота электромагнитного излучения (Гц, с^{-1})

λ – длина волны электромагнитного излучения (нм)

ω – волновое число (см^{-1})

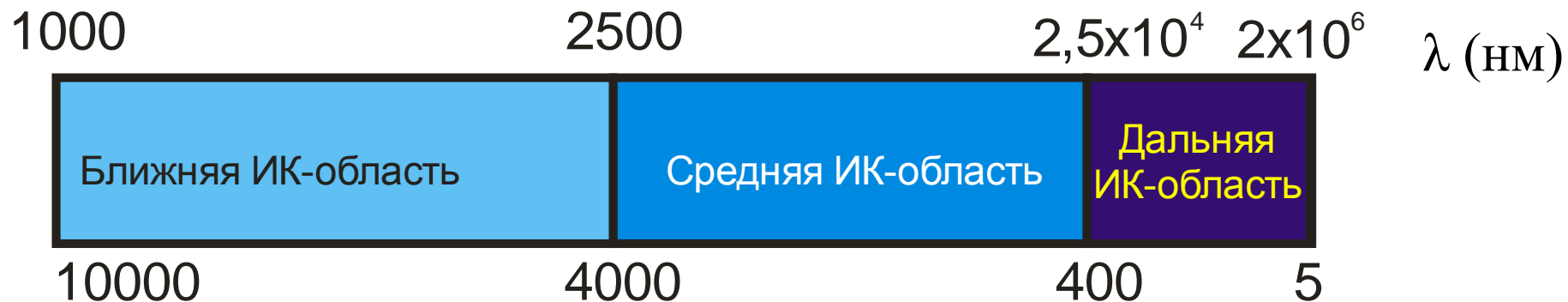
$$E_{n,n+1}^{\text{эл}} \sim 0,1-10^4 \text{эВ} = 10-10^6 \text{кДж/моль}$$

$$E_{v,v+1}^{\text{кол}} \sim 10^{-3}-10^{-1} \text{эВ} = 0,1-10 \text{кДж/моль}$$

$$E_{j,j+1}^{\text{вр}} \sim 10^{-5}-10^{-3} \text{эВ} = 10^{-3}-0,1 \text{кДж/моль}$$

$$\frac{N_{i+1}}{N_i} = e^{\left(-\frac{\Delta E_{i,i+1}}{kT}\right)}$$

Области электромагнитного излучения (ИК диапазон)



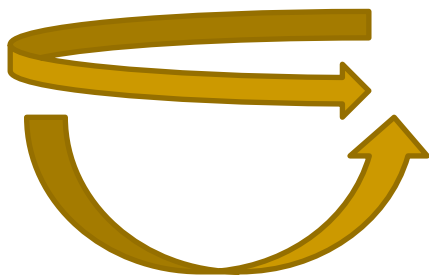
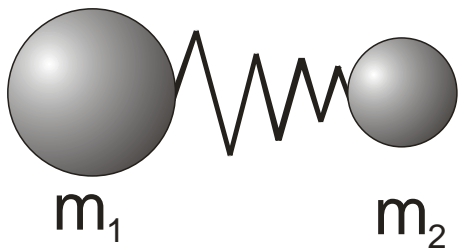
Обертоны

Водородная связь
Составные частоты
основных колебаний

Основные частоты.
«Область отпечатков
пальцев»

Связи М-Х
Вращательные
переходы

Физические основы



$$E_v = hc[B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2]$$

B_v – вращательная постоянная молекулы

D_v – поправка на центробежное растяжение

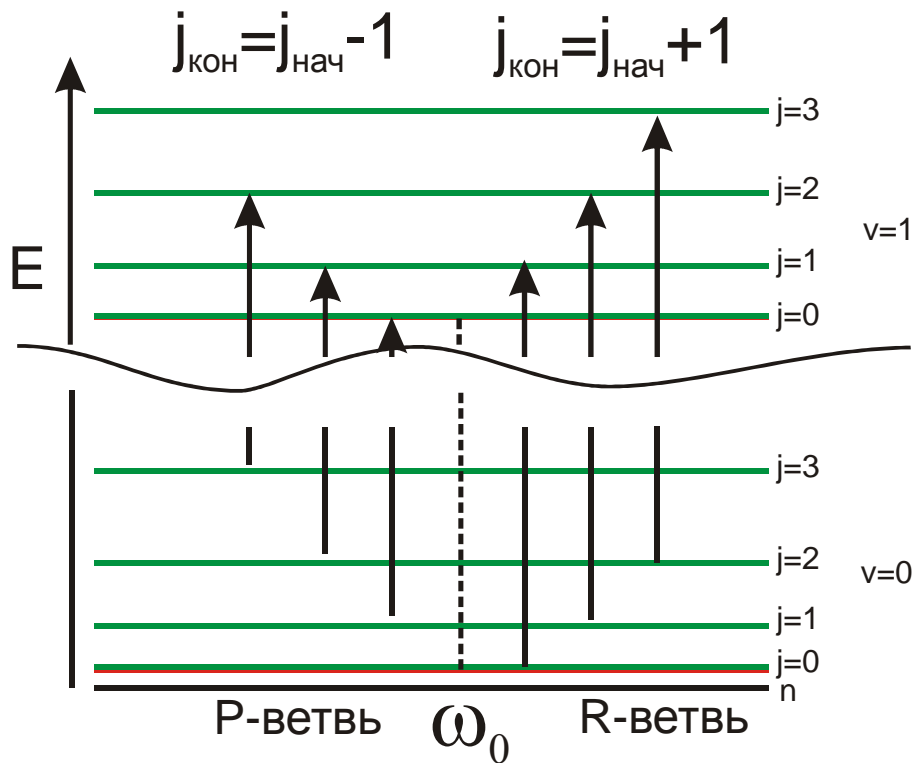
J – вращательное квантовое число (0, 1, ...)

$$B_v = \frac{h}{8\pi^2 c \mu r_e^2} - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

μ – приведенная масса молекулы

α_e – постоянная колебательно-вращательного взаимодействия

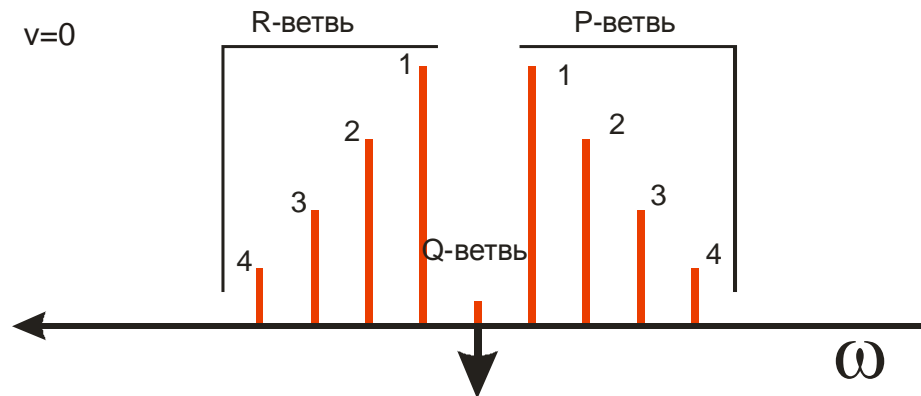
Физические основы



$$\Delta v = 1, 2, \dots$$

$$\Delta J = 1 \text{ (ИК)}$$

$$\Delta J = 2 \text{ (КР)}$$



основная полоса поглощения
 фундаментальная частота

КР-спектроскопия



$\Delta v = 1, 2, \dots$
 $\Delta J = 1$ (ИК)
 $\Delta J = 2$ (КР)

Схематическое представление вращательных и колебательно-вращательных переходов при КР: *а* — схема переходов; *б* — вращательный и колебательно-вращательный спектры КР.