

А. В. Васильев  
Введение в спектроскопию

# МИКРОВОЛНОВАЯ (ВРАЩАТЕЛЬНАЯ) СПЕКТРОСКОПИЯ

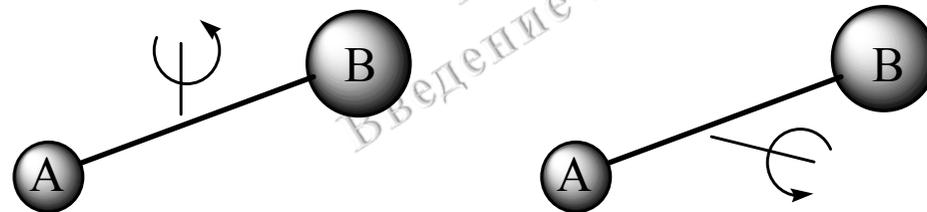
А. В. Васильев  
Введение в спектроскопию

А. В. Васильев  
Введение в спектроскопию

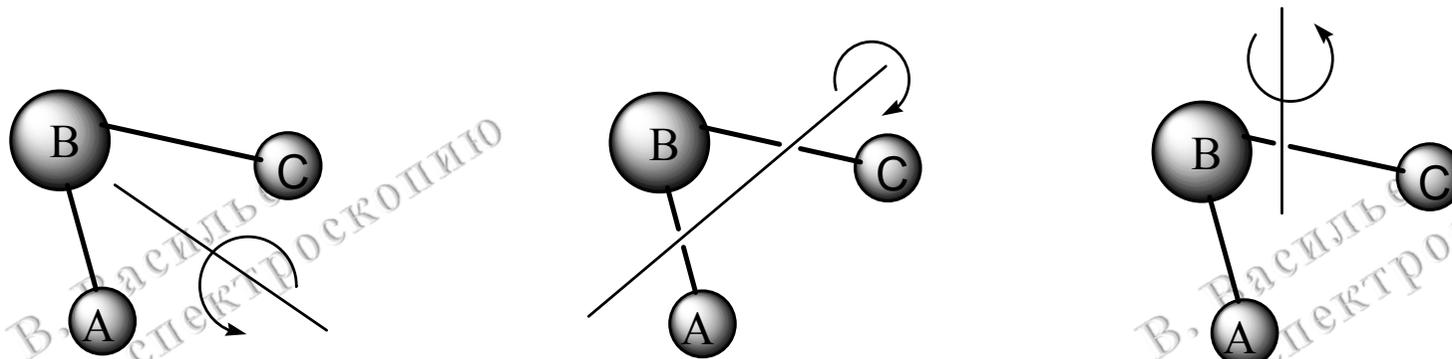
А. В. Васильев  
Введение в спектроскопию

В микроволновом диапазоне  $\sim 10 - 40$  ГГц возбуждаются вращательные переходы молекул.

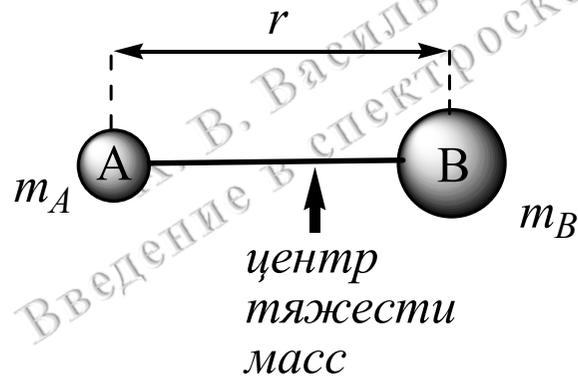
Линейные молекулы имеют 2 степени свободы вращательного движения.



Нелинейные молекулы имеют 3 степени свободы вращательного движения.



## Теория вращательных спектров



$E_{\text{вращ.}}$  – энергия вращательного движения,  
 $I$  – момент инерции,  
 $\omega$  – угловая скорость,  
 $m$  – массы атомов,  
 $r$  – межатомное расстояние,  
 $J$  – вращательное квантовое число.

*Правило отбора: разрешены переходы только между соседними уровнями!*

Энергия вращательного движения в классической механике:

$$E_{\text{вращ.}} = \frac{1}{2} \cdot I \cdot \omega^2$$

$$I = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B} \cdot r^2$$

Энергия вращательных уровней в квантовой механике:

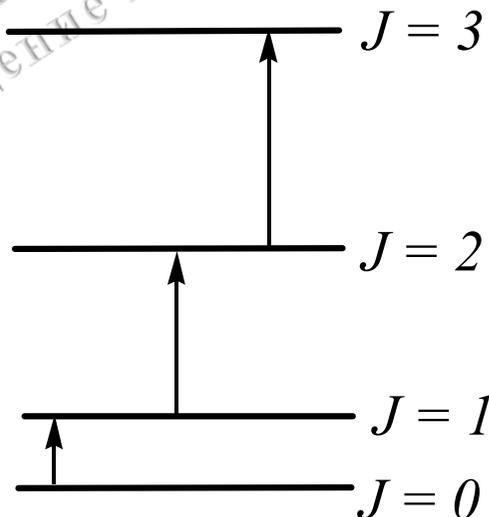
$$E_{\text{вращ.}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} \cdot J(J + 1)$$

$$\Delta J = \pm 1$$

$$\Delta E = h\nu_R = E_{J+1} - E_J = \frac{h^2}{4\pi^2 I} \cdot (J+1)$$

Частота поглощения  
вращательных переходов:

$$\nu_R = \frac{h}{4\pi^2 I} \cdot (J+1)$$



Вращательный спектр  
представляет собой набор  
эквидистантных линий, частоты  
которых различаются на величину  
 $h/4\pi^2 I$ .

Условие наблюдения полос в вращательных спектрах – изменение стационарного дипольного момента ( $\mu$ ) молекулы при вращательном переходе.

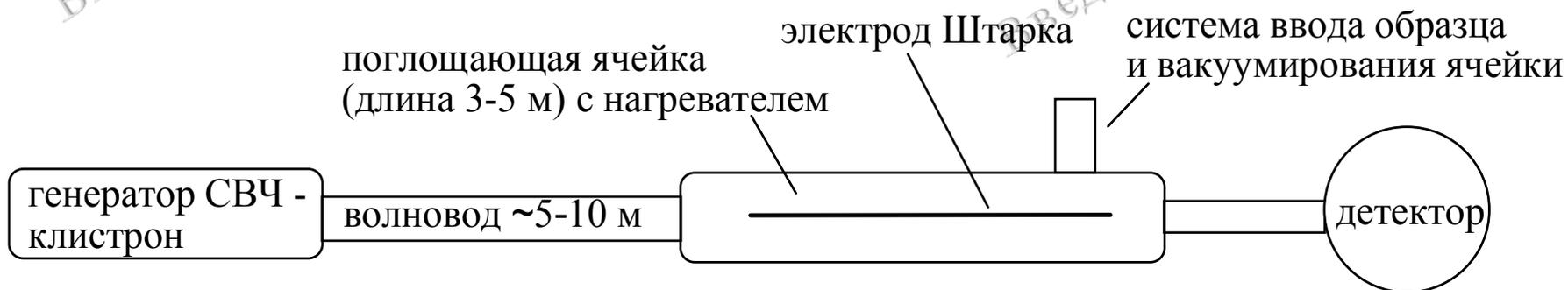
Симметричные не имеющие дипольного момента молекулы  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CCl}_4$  не дают вращательных спектров.



## Техника эксперимента в микроволновой спектроскопии

Регистрируют спектры молекул только в газообразном состоянии при давлении 0.1-10 Па.

### Блок-схема микроволнового спектрометра



Генератор СВЧ – клистрон – электронный прибор, создающий монохроматическую линейно поляризованную электромагнитную волну.

Электрод Штарка служит для экспериментов по определению дипольных моментов молекул.

Детектор – полупроводниковые кристаллы кремния или германия, точность измерения 10 КГц ( $\sim 10^{-6}$ ).

## Применение микроволновой вращательной спектроскопии

1. Идентификация веществ по вращательным спектрам: даже по одной полосе в смеси соединений!
2. Анализ молекул, содержащих изотопные атомы ( $\text{H}^{35}\text{Cl}$  и  $\text{H}^{37}\text{Cl}$ )
3. Определение геометрических параметров молекул: длин и углов связей.
4. Расчет электрических дипольных моментов молекул методом Штарка.

## Рекомендуемая литература

1. Беккер Ю. Спектроскопия. Москва: Техносфера, 2009.
2. Шмидт В. Оптическая спектроскопия для химиков и биологов. Москва: Техносфера, 2007.
3. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. Москва: Мир, 2003.