

Вращательная энергия молекул

В системе главных осей инерции a, b, c :

$$\sum_i^N m_i a_i = \sum_i^N m_i b_i = \sum_i^N m_i c_i = 0 \qquad \sum_i^N m_i b_i c_i = \sum_i^N m_i a_i b_i = \sum_i^N m_i a_i c_i = 0$$

m_i – масса, a_i, b_i, c_i – координаты i -того атома в системе главных осей инерции.

Кинетическая энергия вращения жесткой молекулы:

$$T_r = \frac{P_a^2}{2I_a} + \frac{P_b^2}{2I_b} + \frac{P_c^2}{2I_c},$$

P_a, P_b, P_c – проекции полного углового момента количества движения $\mathbf{P}$: $P^2 = P_a^2 + P_b^2 + P_c^2$

I_a, I_b, I_c – моменты инерции относительно главных осей: $I_a = \sum_i^N m_i r_{ia}^2, I_b = \sum_i^N m_i r_{ib}^2, I_c = \sum_i^N m_i r_{ic}^2$

В операторном виде $\hat{T}^2 = \hat{H}_r = A \hat{P}_a^2 + B \hat{P}_b^2 + C \hat{P}_c^2$, где $A = \frac{h}{8\pi^2 I_a}, B = \frac{h}{8\pi^2 I_b}, C = \frac{h}{8\pi^2 I_c}$

Решение уравнения Шредингера $\hat{H}_r \psi_r = E_r \psi_r$ обусловлено типом молекул и зависит от соотношения величин моментов инерции

Принято выбирать $I_a < I_b < I_c$

Типы волчков. I

1. Двухатомные и линейные молекулы

$I_a = 0, I_b = I_c$, оси b и c перпендикулярны оси молекулы. Энергия: $E_r = hBJ(J+1)$

Правило отбора $\Delta J = +1$, вид спектра определяется:

$$\nu = \frac{hB(J+1)(J+2) - hBJ(J+1)}{h} = 2B(J+1)$$

Будут иметь молекулы с дипольным моментом симметрии $C_n, C_{nv}, C_s, C_{\infty v}$

2. Молекулы типа сферического волчка (нет дипольного момента)

$I_a = I_b = I_c$, Энергия: $E_r = hBJ(J+1)$, система уровней та же, но дипольные переходы запрещены

3. Молекулы типа симметричного волчка

(одна ось C_n порядка выше второго, два момента инерции равны)

а) $I_a < I_b = I_c$ и $A > B = C$ – вытянутый волчок, ось a совпадает с осью C_n , (CH_3Cl)

б) $I_a = I_b < I_c$ и $A = B > C$ – сплюснутый волчок, ось c совпадает с осью C_n , (CHCl_3)

Типы волчков. II

Энергия для вытянутого волчка

$$E_r^{выт} = h[BJ(J+1) + (A-B)K^2]$$

Энергия для сплюснутого волчка

$$E_r^{спл} = h[BJ(J+1) + (C-B)K^2]$$

Правило отбора для K $\Delta K = 0$,

правило отбора для J $\Delta J = +1$

4. Молекулы типа асимметричного волчка

$$I_a < I_b < I_c \quad \text{и} \quad A > B > C.$$

$$\text{Параметр асимметрии: } \kappa = \frac{2B - A - C}{A - C}$$

$$\text{а) для вытянутого волчка} \quad \kappa = +1$$

$$\text{б) для сплюснутого волчка} \quad \kappa = -1$$

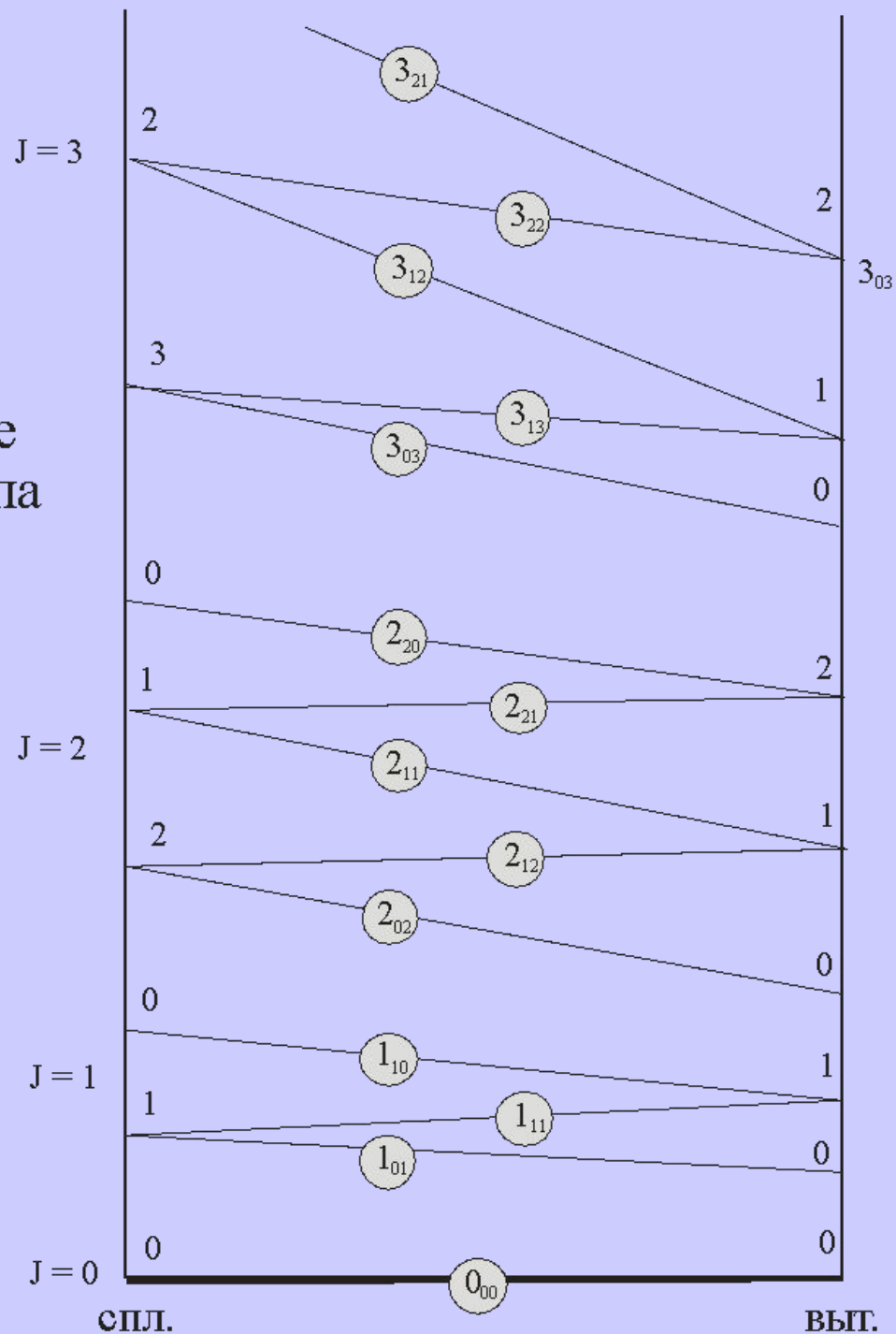
Энергия вращения:

$$E_r^{асим} = \frac{(A+C)}{2} hJ(J+1) + \frac{(A-C)}{2} hE_{\tau}^J(\kappa)$$

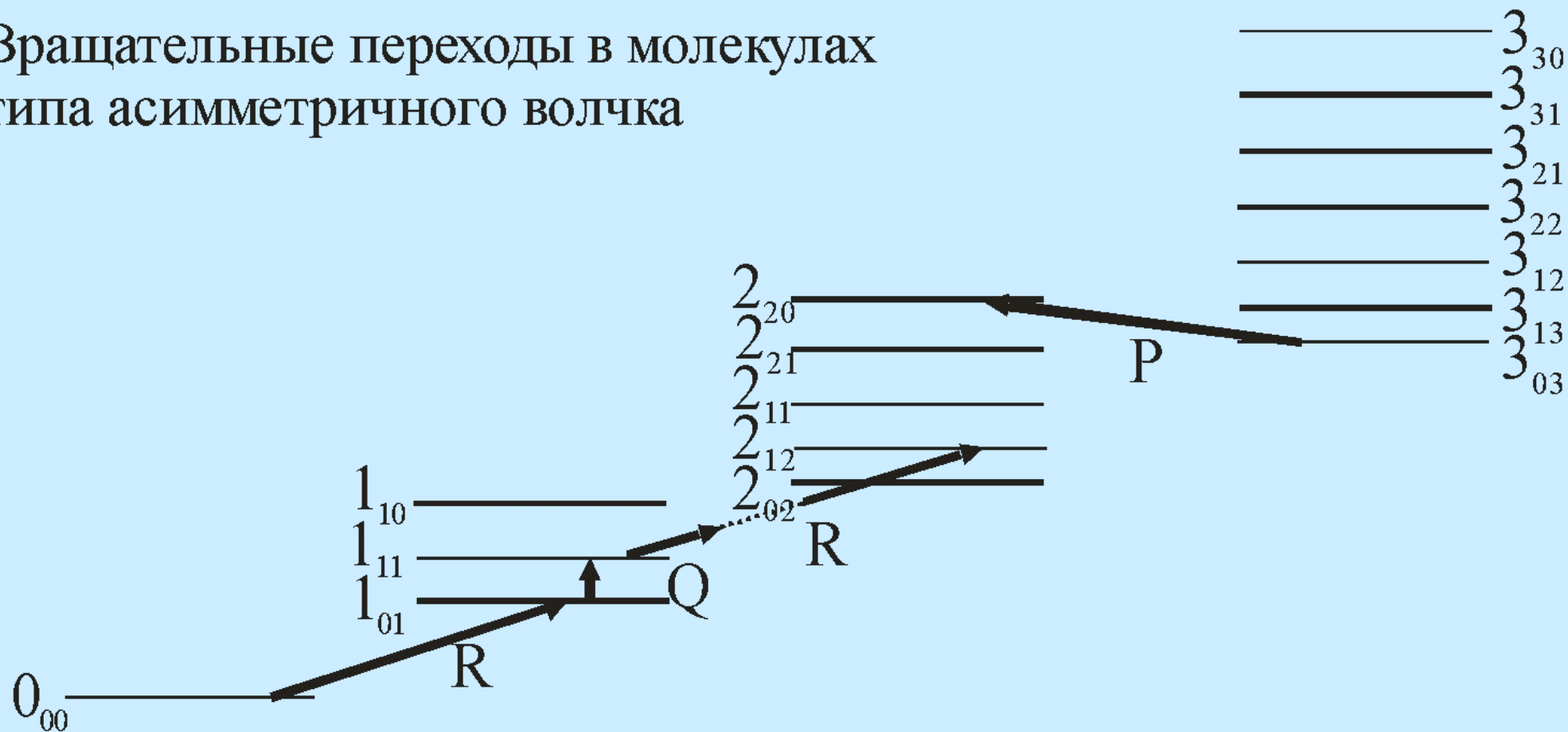
$E_{\tau}^J(\kappa)$ – функция только параметра асимметрии κ .

Для данного J имеются $2J+1$ значение функций $E_{\tau}^J(\kappa)$, задаваемых числом τ , которое изменяется от $-J$ до $+J$

Схематическое расположение
уровней энергии молекул типа
асимметричного волчка



Вращательные переходы в молекулах типа асимметричного волчка



Эффект Штарка

В однородном электрическом поле наблюдается расщепление вращательных линий. Вращательная энергия молекулы в этом случае зависит от напряженности поля и собственного дипольного момента и магнитного квантового числа M . Следовательно, частоты наблюдаемых переходов тоже будут от них зависеть. Например, для симметричного волчка:

$$\nu = 2B(J + 1) + \frac{2MK\mu_0\epsilon_0}{J(J + 1)(J + 2)h}$$

где M - магнитное квантовое число, принимающее значения от $-J$ до $+J$, а правила отбора - $\Delta J = +1$, $\Delta K = 0$, $\Delta M = 0$.

Влияние колебаний молекул и центробежного растяжения на вращательные постоянные

- Вращательные постоянные зависят от колебательного состояния, в котором находится молекула

$$B = B_v = B_e - \sum_s \alpha_s^b \left(v_s + \frac{d_s}{2} \right)$$

В приближении нежесткого ротатора выражение для энергии:

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

где D_v - постоянная центробежного искажения

Расчет геометрических параметров молекул

r_e – структура,

$$B_v = B_e - \alpha_1(v_1 + \frac{1}{2}) - \alpha_2(v_2 + 1) - \alpha_3(v_3 + \frac{1}{2});$$

r_0 – структура,

в простейшем случае двухатомной молекулы XY:

$$V = 2B_0(J+1) \longrightarrow B_0 = \frac{h}{8\pi^2 c I_0} \longrightarrow I_0 = \sum m_i \langle r_{0i}^2 \rangle \longrightarrow r_{0XY}$$

r_z – структура,

$$B_z = B_0 + \frac{1}{2} \sum_s \alpha_s^b(\text{гарм}) \cdot d_s;$$

r_s – структура.

Внутреннее вращение

Потенциальная энергия принимается в виде:

$$V(\varphi) = \frac{V_0}{2} (1 - \cos n\varphi)$$

(для решения уравнения Шредингера используют модель плоского ротатора).

Если потенциальная энергия крутильных колебаний $V(\varphi) = \frac{k\varphi^2}{2}$, то частота $\nu_{кр} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{kI_M}{I_1 I_2}}$

где I_1 и I_2 - моменты инерции внутренних волчков около центральной связи, $I_M = I_1 + I_2$

При малых изменениях φ потенциал внутреннего вращения:

$$V(\varphi) = \frac{V_0}{2} (1 - \cos n\varphi) \cong \frac{V_0}{2} (1 - 1 + \frac{n^2 \varphi^2}{2} \dots) \cong \frac{V_0 n^2 \varphi^2}{4},$$

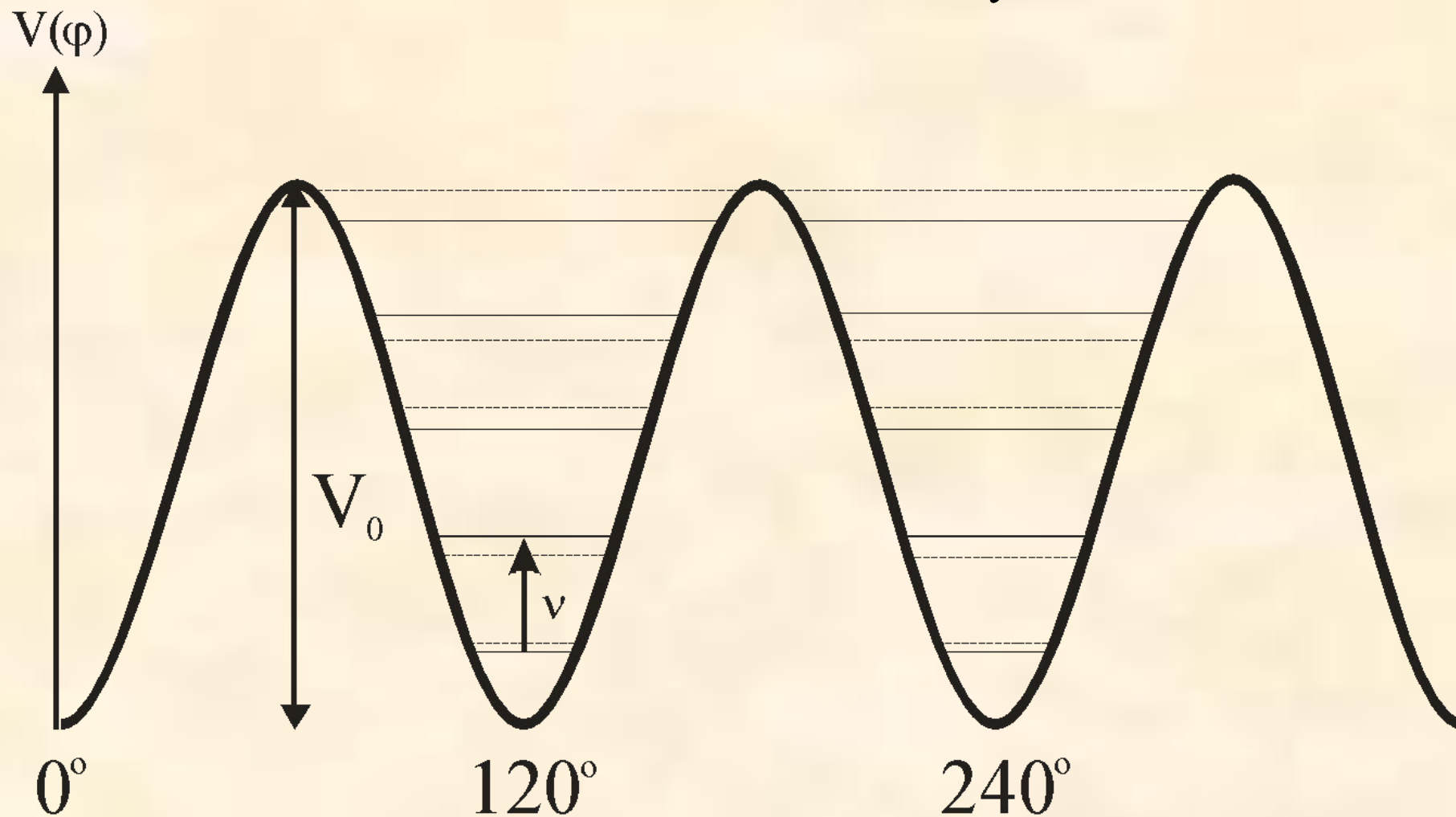
поэтому

$$\nu_{кр} = \frac{n}{2\pi} \sqrt{\frac{V_0 I_M}{2 I_1 I_2}}.$$

Частоту крутильного колебания можно определить из

$$\frac{I_{=1}}{I_{=0}} = \frac{N_1}{N_0} = \frac{g_1}{g_0} e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

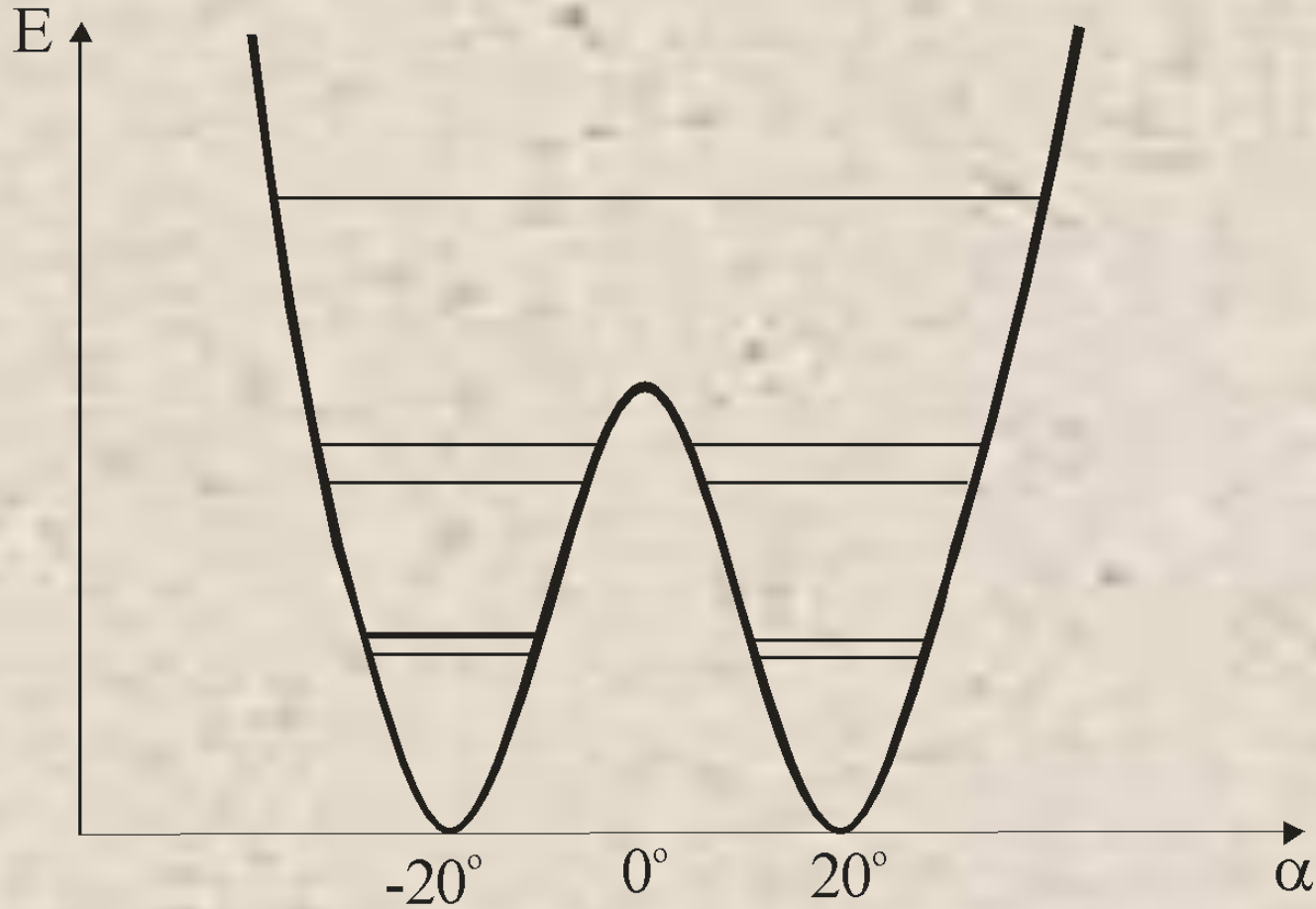
Потенциальная функция внутреннего вращения для этаноподобных молекул



(показано расщепление уровней на невырожденный и двукратно вырожденный)

Инверсия

Потенциал приближенно описывают функцией $V(x) = ax^4 - bx^2 + V_0$ (x – высота пирамиды)



Функция потенциальной энергии инверсии молекул типа NH_3 . Показано расщепление деформационных колебательных уровней на симметричные и антисимметричные.