

Вращательная спектроскопия

Колебательно-вращательные
спектры

Вращательная спектроскопия

Вращательная спектроскопия — вид микроволновой спектроскопии. Она измеряет поглощение или излучение света молекулами, для понимания изменений в их вращательной энергии. Хотя микроволновые частоты часто используются во вращательной спектроскопии и микроволновой спектроскопии, эти два метода различны.

Чисто вращательную спектроскопию отличают от спектроскопии, где вращательные степени свободы взаимодействуют с колебательными и электронными, приводя к новым переходам.

Вращательная спектроскопия применима только в газовой фазе, где можно отличить переходы между отдельными квантовыми состояниями, известными как вращательные уровни энергии. Молекулярные вращательные движения быстро затухают и превращаются в другие виды энергии в твердых телах и жидкостях.

Вид излучения	Диапазон		Переходы		Спектральный метод
	$h\nu$, эВ	λ , нм	В атоме	В молекуле	
Короткие радиоволны	10^{-8} - 10^{-6}	10^{11} - 10^9	Изменение спина ядра		Ядерный магнитный резонанс
Микроволновая область (СВЧ-излучение)	10^{-5} - 10^{-3}	10^8 - 10^6	Изменение спина электрона		Электронный парамагнитный резонанс
				Вращение молекул	Микроволновая спектроскопия
ИК	10^{-2} -1	10^5 - 10^3		Колебания атомов и их групп в молекуле	Инфракрасная (колебательная) спектроскопия
Видимый и ультрафиолетовый свет	2-3 3-10	400-750 200-400	Переходы валентных электронов		Электронная (ультрафиолетовая) спектроскопия, в том числе ААС, АФА, АЭСА, СФ-метрия
Вакуумное УФ излучение	10-100	≈ 10	Ионизация валентных электронов		УФ фотоэлектронная спектроскопия
Рентгеновское и гамма-излучение	10^3 - 10^8	1 - 10^{-5}	Ионизация внутренних электронов		Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Рентгеновская эмиссионная спектроскопия (РЭС). Оже-спектроскопия
			Возбуждение ядер и ядерные реакции		Мессбауэрская спектроскопия . Радиоаквационный анализ.

Микроволновая вращательная спектроскопия возникла во второй половине 40-х годов, поскольку в это время был создан источник радиоволн в диапазоне частот 10-40 ГГц. Именно в этой области расположен чисто вращательный спектр свободных молекул. Основные условия для получения микроволнового вращательного спектра состоят в том, чтобы молекулы имели собственный дипольный момент, не равный нулю, и правила отбора разрешали соответствующие переходы между вращательными уровнями энергий. Из спектроскопических методов микроволновая спектроскопия используется наиболее широко. Существенным ограничением этого метода является относительно малое число возможных определяемых геометрических параметров, т. е. исследование ограничено лишь относительно простыми молекулами. Важной особенностью метода микроволновой вращательной спектроскопии является возможность определять дипольные моменты молекул и барьеры потенциалов внутреннего вращения и инверсии молекул.

Чисто вращательные спектры комбинационного рассеяния имеют более ограниченное применение, но важны для химии, так как позволяют изучать геометрию неполярных молекул, например CH_3CdCH_3 , CH_3CH_3 , $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $\text{HC}=\text{CH}$, C_6H_6 и т. п.

Вращательная спектроскопия

Вращательные спектры можно наблюдать для молекул, которые имеют постоянный **электрический дипольный момент**. Электрическое поле излучения оказывает крутящий момент на молекулу через взаимодействие с дипольным моментом молекулы, заставляя молекулу вращаться быстрее (при возбуждении) или медленнее (при релаксации).

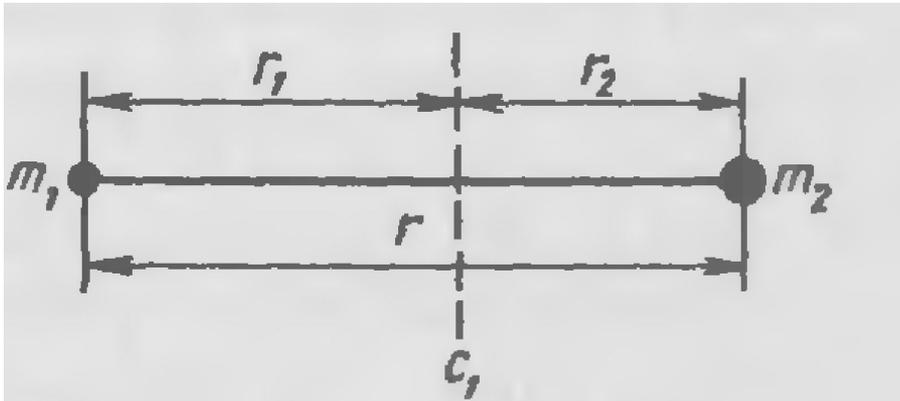
Электрическое поле взаимодействует с дипольным моментом

Гомоядерные двухатомные молекул, такие как молекулярный кислород (O_2), водород (H_2) и т. д. не имеют дипольного момента и, следовательно, не имеют чисто вращательного спектра. В редких случаях, эффект центробежной силы позволяет наблюдать переходы в молекулах, которые не имеют постоянного электрического дипольного момента. Кроме того, электронные возбуждения могут иногда привести к асимметричным распределениям заряда и чистому дипольному моменту.

Среди двухатомных молекул, окись углерода (CO) имеет один из самых простых вращательных спектров. Что касается трёхатомной молекулы цианида водорода ($HC\equiv N$), то она имеет простой вращательный спектр для линейной молекулы, аналогично изоцианид водорода ($HN=C:$) — для нелинейной молекулы. *Трудности, связанные с интерпретацией вращательных спектров, увеличиваются с размером и конформационной гибкостью молекул.*

Модель жесткого ротатора

Рассмотрим двухатомную модель. Будем исходить из самой простой модели двухатомной вращающейся молекулы – жесткого ротатора. Ядра заменим ядра материальными точками с массами m_1 и m_2 , закрепленными на концах невесомого жесткого стержня: расстояние r между ними при вращении не меняется. Таким образом, пренебрегаем центробежным растяжением и колебанием ядер.



Ось вращения C_1 проходит через центр масс молекулы на расстоянии r_1 и r_2 от ядер 1 и 2. Через центр масс молекулы можно провести бесчисленное количество осей. Но вращение вокруг любой из них можно разложить на вращение относительно трех декартовых осей координат. Соответственно этому существует три главных момента инерции молекулы I_A, I_B и I_C , т.е. молекула обладает тремя степенями свободы вращательного движения.

Модель жесткого ротатора

● Момент инерции

$$I = \sum m_i r_i^2.$$

Для двухатомной (линейной) молекулы момент инерции относительно оси, проходящей через ядра, равен нулю, два других момента инерции равны между собой, т.е. молекула обладает двумя степенями свободы вращательного движения. Следовательно для двухатомной молекулы имеется одно значение момента инерции

$$I = I_A = I_B.$$

Для такой молекулы

$$I = mr^2,$$

где r – межъядерное расстояние, m – приведенная масса.

Для нахождения квантовых уровней надо решить уравнение Шредингера

$$\left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta + U \right] \Phi_{\text{вр}} = E_{\text{вр}} \Phi_{\text{вр}}.$$

В силу постоянства r для жесткого ротатора потенциальная энергия равна $U=0$.

Энергия колебаний

$$E_{\text{вр}} = -\frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) = hB J(J+1),$$

где J – вращательное квантовое число, $J=0,1,2,3$ и т.д., B – вращательная постоянная, имеющая размерность частоты (с^{-1}) и зависящая только от момента инерции молекулы:

$$B = -\frac{h}{8\pi^2 I}.$$

В спектроскопии принято выражать B в обратных сантиметрах:

$$\tilde{B} = -\frac{h}{8\pi^2 c I},$$

Тогда

$$E_{\text{вр}} = hc\tilde{B}J(J+1).$$

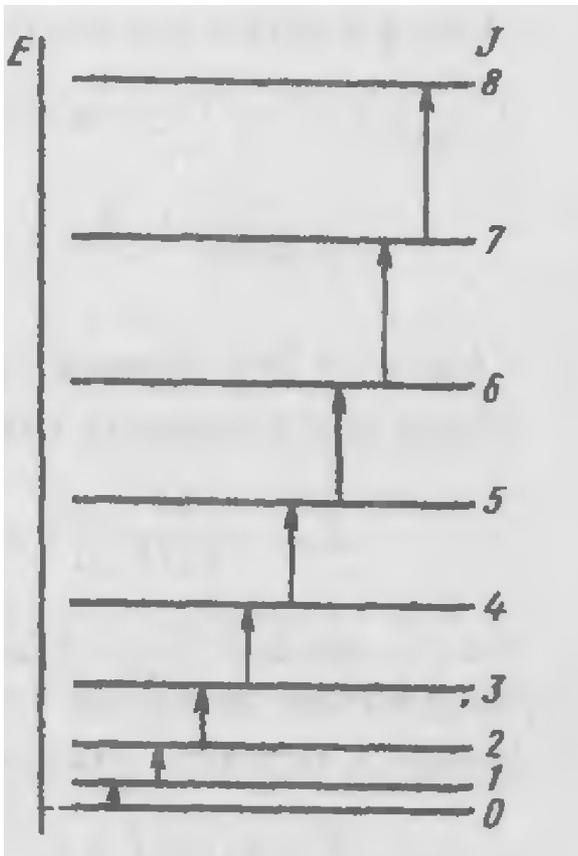
Если и энергию выражают в обратных сантиметрах, то

$$E_{\text{вр}} = \tilde{B}J(J+1).$$

Уровни энергии жесткого ротатора

• $E_{\text{вр}} = hc\tilde{B}J(J+1)$. Дает систему разрешенных энергетических уровней.

С ростом J расстояния между уровнями быстро возрастают.



Спектр поглощения

Симметричная двухатомная молекула не имеет дипольного момента и при вращении он не возникает. Поэтому гомоатомные молекулы H_2 , O_2 , Cl_2 и поэтому не имеют вращательных спектров поглощения и испускания (не активны в ИК- и МВ-спектрах). У полярных двухатомных молекул (HF , KCl и др.) вектор дипольного момента изменяет свое направление при вращении, поэтому полярные молекулы активны во вращательных ИК- и КР-спектрах. Анализ теоретических выражений для интенсивностей в спектрах показывает, что это возможно только при условии

$$\Delta J = J' - J'' = 1,$$

где индекс «'» относится к верхнему, а «''» - к нижнему состоянию.

Формула представляет собой **правило отбора** во вращательных переходах: вращательные переходы в спектрах испускания и поглощения гетероатомных двухатомных молекул возможны только **между соседними уровнями**.

$$\Delta J = 1$$

Согласно анализу интенсивность пропорциональна квадрату изменения дипольного момента, т.е. чем полярнее молекула, тем интенсивнее спектр.

Спектр поглощения

Разность энергии между уровнями для разрешенных переходов:

$$E_{\text{вр}} = hc\tilde{B}J'(J' + 1) - hc\tilde{B}J''(J'' + 1) = hc\tilde{B}[J'(J' + 1) - J'(J' - 1)] = 2hc\tilde{B}J'.$$

Частота поглощенного кванта и соответствующей линии в спектре равна

$$\tilde{\nu} = \Delta E_{\text{вр}}/ch = 2\tilde{B}J'.$$

Отсюда следует, что при $J' = 1, 2, 3, 4$ и т. д. в спектре возникают частоты $2\tilde{B}, 4\tilde{B}, 6\tilde{B}$ и т. д. **Разность частот двух соседних линий постоянная и равна $2\tilde{B}$:**

$$\tilde{\nu}_{\text{сос}} = 2\tilde{B}(J'+1) - 2\tilde{B}J' = 2\tilde{B}.$$

Следовательно, спектр поглощения жесткого ротатора состоит из равноотстоящих линий.

Спектр поглощения

Разность энергии между уровнями для разрешенных переходов:

$$E_{\text{вр}} = hc\tilde{B}J'(J' + 1) - hc\tilde{B}J''(J'' + 1) = hc\tilde{B}[J'(J' + 1) - J'(J' - 1)] = 2hc\tilde{B}J'.$$

Частота поглощенного кванта и соответствующей линии в спектре равна

$$\tilde{\nu} = \Delta E_{\text{вр}}/ch = 2\tilde{B}J'.$$

Отсюда следует, что при $J' = 1, 2, 3, 4$ и т. д. в спектре возникают частоты $2\tilde{B}, 4\tilde{B}, 6\tilde{B}$ и т. д. **Разность частот двух соседних линий постоянная и равна $2\tilde{B}$:**

$$\tilde{\nu}_{\text{сос}} = 2\tilde{B}(J'+1) - 2\tilde{B}J' = 2\tilde{B}.$$

Следовательно, спектр поглощения жесткого ротатора состоит из равноотстоящих линий.

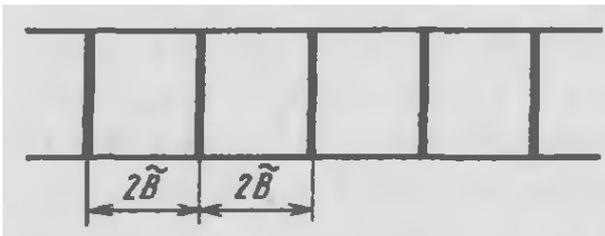


Схема спектра жесткого ротатора

Определение молекулярных параметров из вращательных спектров поглощения

Вращательную постоянную определяют из спектров поглощения по формуле:

$$\tilde{B} = \frac{\Delta\tilde{\nu}_{\text{сос}}}{2}.$$

Из спектра находят $\Delta\tilde{\nu}_{\text{сос}}$ для всех наблюдаемых линий и, усреднив их, рассчитывают \tilde{B} .

Частоты линий во вращательных спектрах тем меньше, чем больше момент инерции молекулы (\tilde{B} обратно пропорционально моменту инерции $B = -\frac{h}{8\pi^2I}$).

Только спектры молекул гидридов, как более легких, лежат в дальней ИК-области (значение B не превышает 60 см^{-1}). Вращательные спектры негидридных двухатомных молекул, начиная с очень легкой СО и кончая более тяжелыми, лежат в диапазоне сверхвысоких радиочастот.

ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ МОЛЕКУЛЫ

В отсутствие поля каждый вращательный уровень вырожден $2J+1$ раз. Во внешнем однородном магнитном поле вырождение частично снимается и вращательный уровень расщепляется на $J+1$ подуровней (**эффект Штарка**). В результате чего число линий в спектре резко увеличивается. Смещение частот новых линий относительно частоты вращательного перехода в отсутствие поля для линейной молекулы

$$\Delta\nu = \mu F^2 / chB.$$

F -напряженность электрического поля. Измерив Штарковское смещение $\Delta\nu$ можно рассчитать **дипольный момент молекулы**.

Этот метод дает наиболее точные значения величины дипольного момента, причем экспериментально определяется не только величина, но и направление вектора дипольного момента. Важно, что точность определения дипольного момента почти не зависит от его абсолютной величины. Это позволило получить весьма точные значения очень малых дипольных моментов ряда молекул углеводородов, которые нельзя надежно определить другими методами. Область применения метода микроволновой спектроскопии ограничена небольшими молекулами, не содержащими атомов тяжелых элементов.

Нежесткий ротатор

Рассмотрение вращающейся молекулы как жёсткого объекта является приближённым. В действительности расстояние между ядрами не остаётся неизменным, а увеличивается вследствие центробежного растяжения. Очевидно, что этот эффект будет тем больше, чем больше вращательное квантовое число J . Т. к. межъядерное расстояние вследствие вращения увеличивается, то вращательная постоянная B_v уменьшается с ростом J .

Приближённый расчёт центробежного растяжения, которое является небольшим, может быть произведён согласно теории возмущений и приводит к следующей формуле для вращательной энергии:

$$E_j = B_v J(J+1) - D_v * J^2 (J + 1)^2 ,$$

где D_v — постоянная центробежного растяжения. Постоянная D_v всегда очень мала и не превышает $10^{-4} B_v$.

Вращательные спектры комбинационного рассеяния

Вращательный спектр комбинационного рассеяния тем больше, чем больше поляризуемость молекул. Так как поляризуемость неполярных молекул выше, чем полярных, у первых спектр КР-спектр интенсивнее. Для вращательных КР-спектров теория дает правило отбора:

$$\Delta J = J' - J'' = 0 \text{ или } 2.$$

Поэтому здесь $V = \Delta \tilde{\nu}_{\text{соч}}/4$.

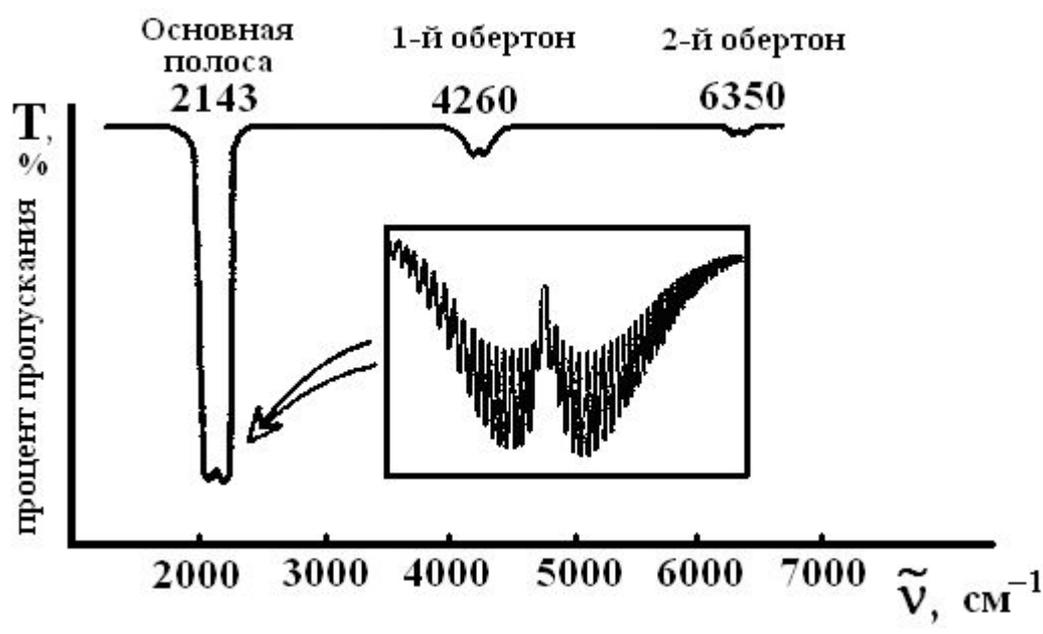
Вращательные спектры КР-рассеяния можно использовать для определения вращательных постоянных и других констант гомоядерных молекул H_2 , O_2 , Cl_2 , которые не имеют спектров поглощения в ИК-области. Для этого нужны приборы высокой разрешающей силы, т.к. комбинационные смещения во вращательных спектрах малы и стоксовы линии лежат очень близко к релеевской, затмевающей их своей интенсивностью.

В КР спектрах наблюдаются две ветви S и O с возрастающими и убывающими линиями, расстояния линий от несмещенной

$$\Delta \nu = 4B(J + 3/2).$$

Колебательно-вращательные спектры

При изменении энергии колебаний атомов у молекул в газовой фазе обычно изменяется и энергия вращения, поэтому соответствующий спектр называется колебательно-вращательным.

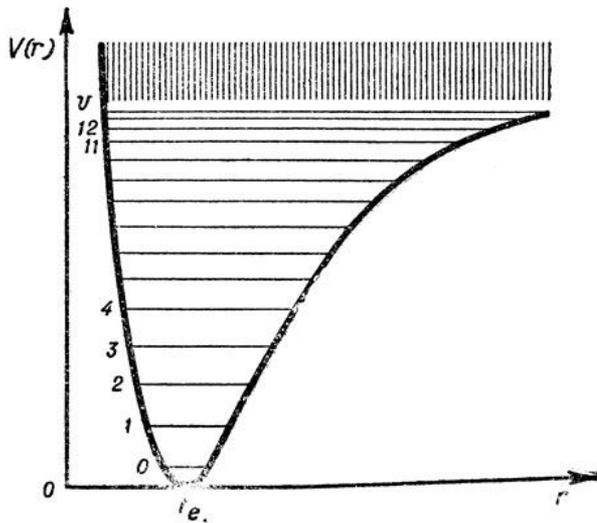


Колебательно-вращательный спектр поглощения газообразного CO (схема), записанный при невысоком разрешении прибора

Колебания гармонического осциллятора

Решение уравнение Шредингера для случая гармонического осциллятора дает уравнение:

$$E_v = h\nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right).$$



Потенциальная кривая для реальной молекулы приближенно аппроксимируется функцией Морзе.

Система уровней энергии реально является сходящейся к диссоционному пределу, а не системой равноотстоящих уровней, согласно формуле, получающейся в гармоническом приближении.

Вращательная структура колебательно-вращательного спектра

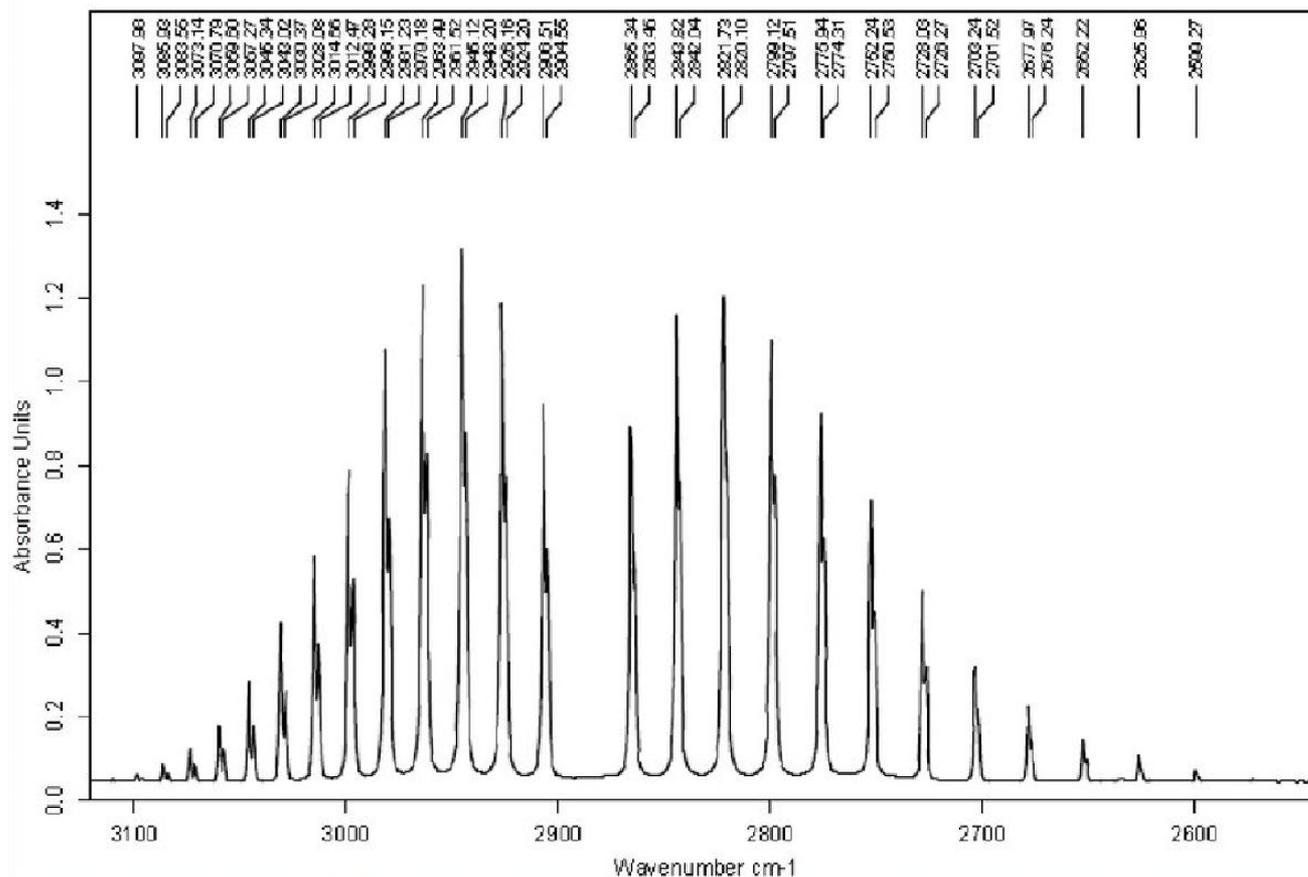
Энергия колебательно-вращательных состояний молекулы E_{vr} (в см^{-1}) в приближении «жесткий ротатор – гармонический осциллятор» является суммой колебательной $E_v = w_e (v + 1/2)$ и вращательной $E_r = B_e J(J + 1)$ энергий и определяется выражением

$$E_{vr} = w_e (v + 1/2) + B_e J(J + 1),$$

где B_e , см^{-1} – вращательная постоянная, $J = 1, 2, 3 \dots$ вращательное квантовое число, w_e , см^{-1} – гармоническая колебательная постоянная, $v = 0, 1, 2, 3 \dots$ – колебательное квантовое число. Индекс «e» обозначает, что соответствующие величины рассчитаны для равновесной конфигурации молекулы.

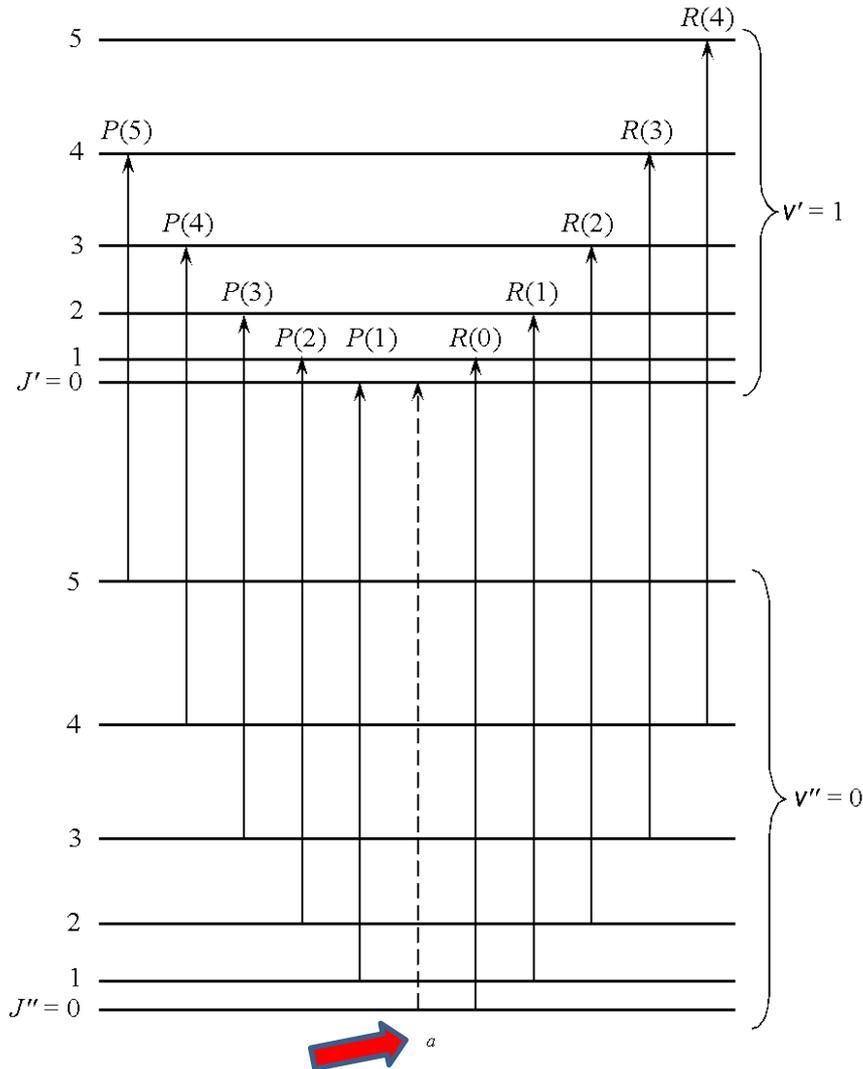
Разрешенные переходы между уровнями энергии молекулы определяются правилами отбора. Для колебательно-вращательных спектров двухатомных молекул, правила отбора следующие: для вращательного квантового числа $\Delta J = \pm 1$, для колебательного квантового числа $\Delta v = \pm 1$.

Колебательно-вращательными спектрами в ИК области обладают двухатомные молекулы симметрии C_v , состоящие из неодинаковых атомов и имеющие дипольный момент. Т.к. изменения вращательной энергии, как правило, малы по сравнению с изменениями колебательной энергии, то в спектрах формируются полосы, соответствующие определённому колебательному переходу, структура которых обусловлена вращательными переходами колебательно-вращательной полосы.



Колебательно
-
вращательны
й спектр HCl

Схема вращательной структуры колебательных состояний и формирование колебательно-вращательного спектра.



Колебательно-вращательный спектр

С учетом ангармоничности колебаний, разрешены также переходы $\Delta v = \pm 2, \pm 3 \dots$. И действительно, линии таких переходов наблюдаются в эксперименте (так как колебания молекул на самом деле ангармонические). Однако их интенсивность намного меньше, чем линии перехода $\Delta v = \pm 1$.

Переходы с

$\Delta J = +1$ образуют **R-ветвь** колебательно-вращательной полосы,

$\Delta J = -1$ образуют **P-ветвь** колебательно-вращательной полосы.

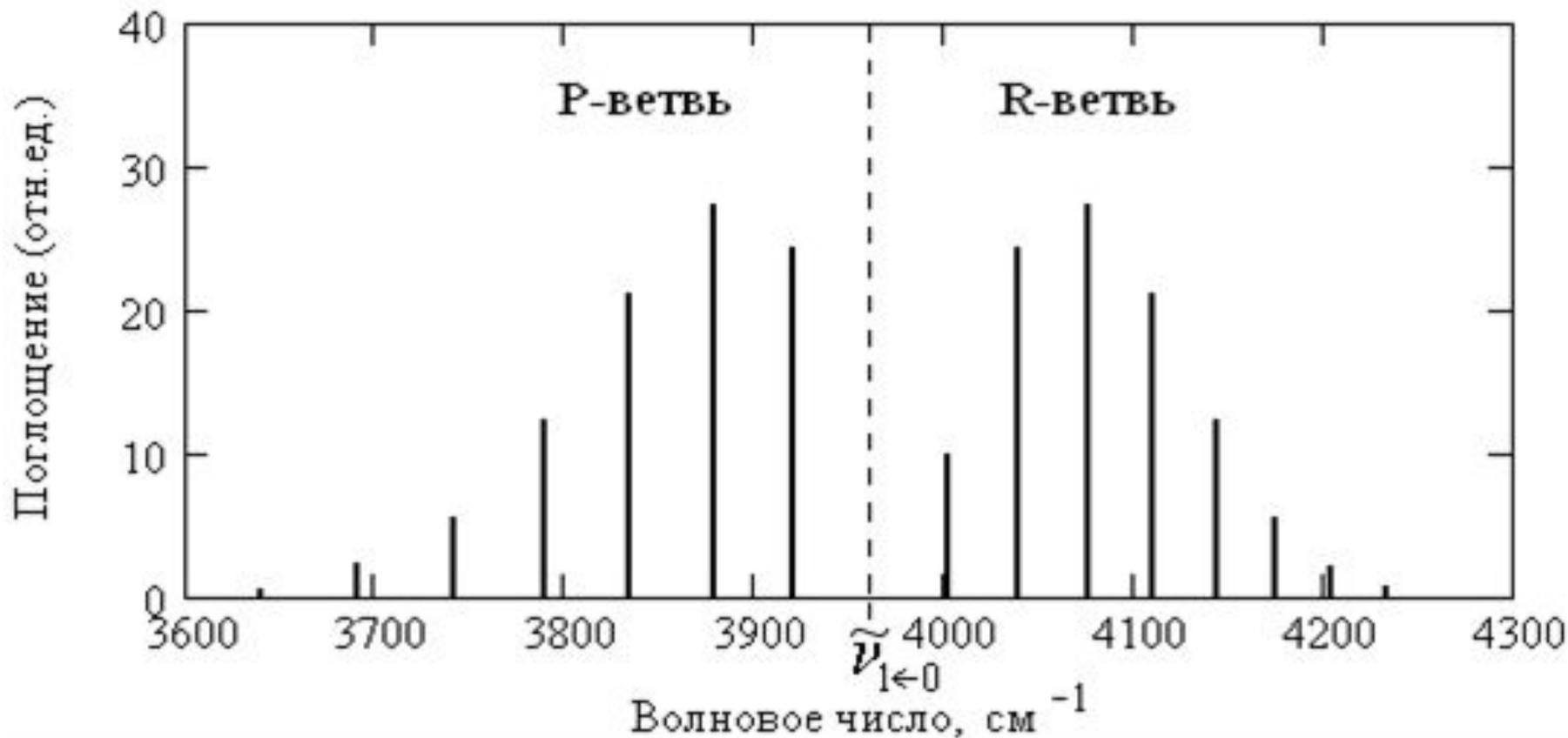
Переходы между нулевым $v'' = 0$ и первым возбужденным $v' = 1$ колебательными уровнями называются основными, или фундаментальными.

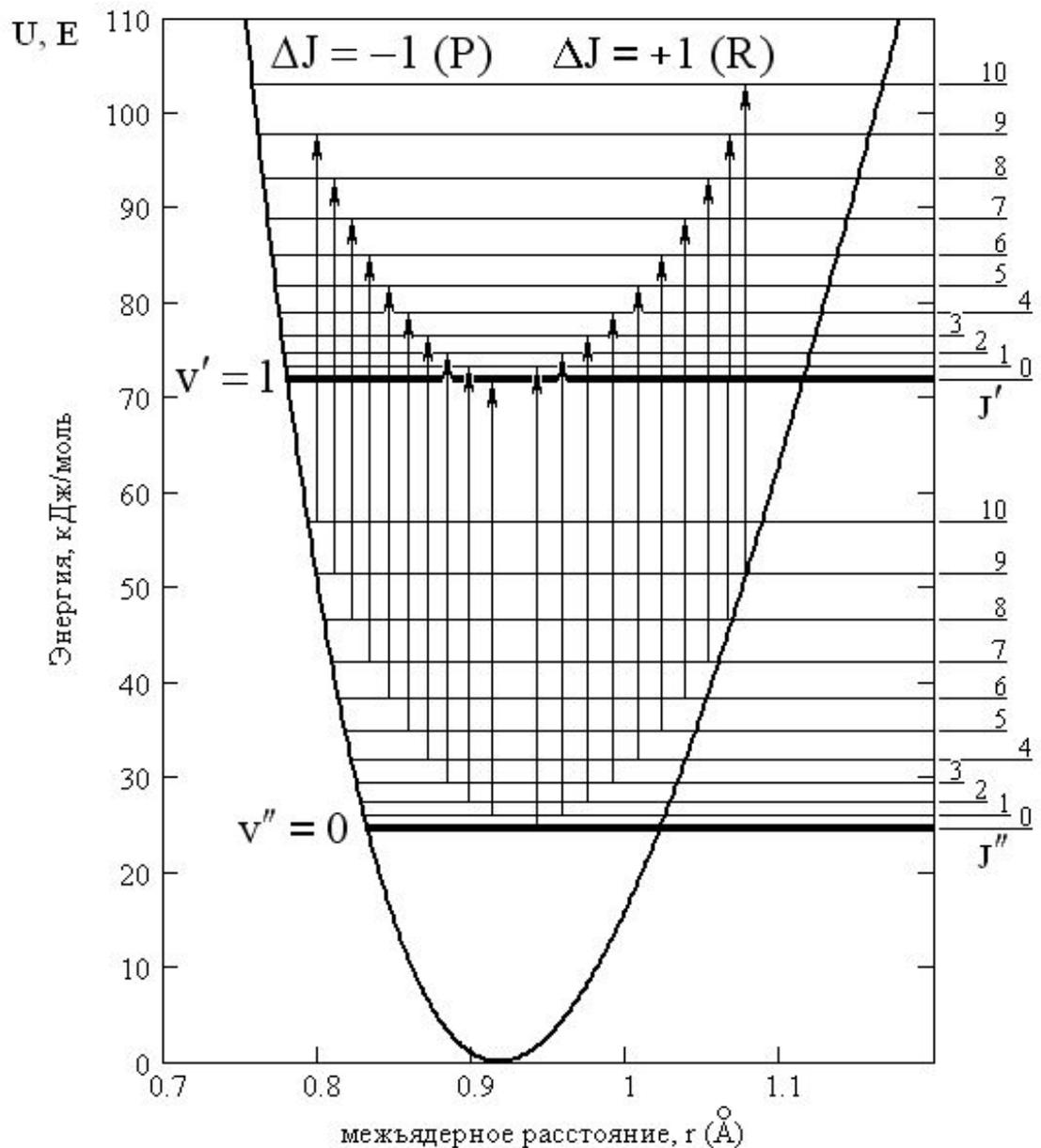
Между сериями P- и R-ветвей находится т. н. нулевой промежуток (начало полосы) **a**. Он соответствует чисто колебательному переходу

$$\Delta E = E' - E'' = E_{v' J'} - E_{v'' J''} = E_{10} - E_{00} = \nu_a = \nu_0(1 - 2\chi),$$

который запрещён правилами отбора, поскольку для него $J = 0$. По этой причине отсчёт линий P-ветви начинается с $J = J'' = 1$. P-ветвь расположена со стороны меньших частот относительно **a**. R-ветвь расположена со стороны больших частот от **a**, а первая наблюдаемая линия соответствует $J = J'' = 0$.

Тонкая вращательная структура полосы основного тона в колебательно-вращательном спектре поглощения H^{19}F (г) при $T = 298 \text{ K}$





Энергетическая диаграмма колебательно-вращательных переходов между квантовыми уровнями, объясняющая появление вращательных линий Р- и R-ветвей тонкой структуры в полосе основного тона ИК спектра поглощения двухатомного газа. Рассчитано с использованием молекулярных констант H^{19}F

Характеристика R и R ветвей

Линии R-ветви, для которой $J' = J'' + 1$, представим уравнением:

$$v_R = R(J) = v_a + E'(J') - E''(J'') = v_a + E'(J+1) - E''(J) = v_a + 2B_{v'}(J+1)(J+2) - 2B_{v''}J(J+1) = v_a + 2B_{v'} + (3B_{v'} - B_{v''})J + (B_{v'} - B_{v''})J^2.$$

где вращательное квантовое число $J = J''$ принимает значения 0, 1, 2, ...

Линии P-ветви, для которой $J' = J'' - 1$, описываются выражением:

$$v_P = P(J) = v_a + E'(J') - E''(J'') = v_a + E'(J-1) - E''(J) = v_a + 2B_{v'}(J-1)J - 2B_{v''}J(J+1) = v_a - (B_{v'} + B_{v''})J + (B_{v'} - B_{v''})J^2.$$

где $J = J''$ принимает значения 1, 2, 3, ...

Величина $B_{v'} - B_{v''}$ в случае колебательно-вращательных спектров всегда имеет отрицательное значение, т. к. $B_{v'} < B_{v''}$.

Поэтому с **ростом J** линии вращательной структуры в **R-ветви** постепенно сходятся, а в **P-ветви** — расходятся.

Нежесткий ротатор

Это происходит потому, что при колебательно-вращательном переходе изменяется среднее расстояние между атомами и вращательная постоянная зависит от энергии колебаний.

Для каждого колебательного состояния среднее межъядерное расстояние увеличивается с ростом ν , и поэтому величина вращательной постоянной B_ν уменьшается. С хорошей степенью точности зависимость вращательной постоянной B_ν от колебательного квантового числа ν определяется следующим образом:

$$B_\nu = B_e - \alpha(\nu + 1/2),$$

где B_ν – вращательная постоянная молекулы на колебательном уровне ν , B_e — вращательная постоянная, относящаяся к минимуму кривой потенциальной энергии и определяется равновесной структурой молекулы, α — постоянная колебательно-вращательного взаимодействия.

Интенсивности вращательных линий

Для ИК колебательных полос поглощения существенную роль играет распределение интенсивности внутри полос между вращательными линиями. Интенсивности приблизительно пропорциональны заселённостям вращательных уровней для нижнего колебательного состояния, являющегося начальным при поглощении. Распределение молекул по уровням энергии для равновесных условий при данной температуре T подчиняется статистическому распределению Больцмана. Тогда относительная заселённость J -го состояния определится следующим образом:

$$\frac{N_J}{N_0} = \frac{g_J}{g_0} \exp\left(-\frac{E_J - E_0}{kT}\right),$$

где N_J — число молекул в состоянии с энергией E_J , g_J — кратность вырождения состояния.

Степень вырождения вращательных состояний определяется квантовым числом J :

$$g_J = 2J + 1.$$

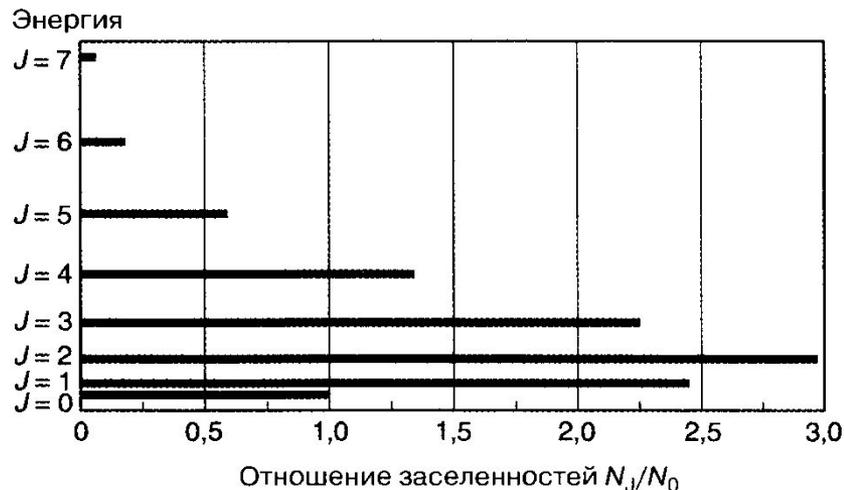
Уровень максимальной заселённости

Заселённость J -го состояния для молекулы:

$$N_J = N_0(2J + 1) \exp\left(-\frac{B_v J(J+1)}{kT}\right),$$

При малых значениях J величина $B_v J(J+1) \ll kT$ и заселённость возрастает за счёт множителя $2J+1$, а затем при больших J быстро убывает за счёт показателя экспоненты. При промежуточных значениях заселённость достигает максимума, и в обеих ветвях полосы поглощения наиболее интенсивны линии, соответствующие этим значениям J . Используя выражение, можно найти J_{max} - наиболее заселённого вращательного состояния:

$$J_{max} = \sqrt{\frac{kT}{2B_v}} - \frac{1}{2}.$$



Понятие о вращательных спектрах поглощения многоатомных молекул

В общем случае для многоатомных молекул необходимо учитывать все три главных момента инерции относительно трех осей координат. Главные моменты инерции обозначаются как I_A , I_B и I_C , причем обозначение вводится так, чтобы соблюдалось условие: $I_A \leq I_B \leq I_C$. Им соответствуют вращательные постоянные $A \geq B \geq C$. В зависимости от соотношения величин моментов инерции при анализе вращательных спектров многоатомных молекул последние подразделяют на 4 основных типа.

Линейные молекулы (HCN, N₂O)

Линейные молекулы обладают только двумя вращательными степенями свободы, соответствующими вращению относительно двух взаимно перпендикулярных осей – Y и Z.

Так как все ядра лежат на оси OX, можно записать, что $I_x = I_A = 0$; $I_y = I_z = I_B \neq 0$.

Квантовомеханическое выражение для энергии вращения в рассматриваемом случае не отличается от уравнения для вращательной энергии двухатомной молекулы.

Диаграмма вращательных энергетических уровней для линейных многоатомных молекул **аналогична** диаграмме для двухатомных молекул. Сохраняются **те же правила отбора** при вращательных переходах и внешний вид вращательного спектра, при условии, конечно, что данная молекула активна в микроволновой или дальней инфракрасной области, т.е. обладает дипольным моментом.

Понятие о вращательных спектрах поглощения многоатомных молекул

Молекулы типа сферического волчка (CH_4 , CCl_4 , SF_6)

Для этих молекул главные моменты инерции относительно трех пространственных осей координат равны и обозначаются обычно как I_B . Сюда относятся молекулы тетраэдрического и октаэдрического строения.

Вращательные энергетические уровни молекул такого типа определяются тем же уравнением, что и для двухатомных молекул.

Молекулы типа симметричного волчка (NH_3 , CHCl_3 , $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-H}$)

Для молекул этого типа два момента инерции (относительно осей X и Y) равны между собой, и отличаются от третьего (относительно оси Z). Вращательный терм таких молекул описывается более сложным выражением, которое включает два вращательных квантовых числа J и K и содержит две вращательные постоянные A и B:

$$F(J, K) = BJ(J+1) + (A-B)K^2.$$

Молекулы типа симметричного волчка

Пример NH_3 , CHCl_3 , CH_3Cl , $\text{C}_5\text{H}_5\text{BeH}$. В этих молекулах имеют место следующие соотношения:

1) $I_A > I_B = I_C$ (для CH_3Cl и $\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}$) – вытянутый волчок, ось ***a*** совпадает с осью симметрии,

2) $I_A = I_B < I_C$ (для CCl_3H) – сплюснутый волчок, ось ***c*** совпадает с осью симметрии.

Вращательная энергия задается двумя квантовыми числами J и K . Число K определяет проекцию полного момента количества движения молекулы на ось C_n и изменяется от $-J$ до $+J$.

Таким образом, для вытянутого симметричного волчка (ось C_n вдоль оси a)

$$E_{\text{выт}} = h(B(J + 1) + (A - B)K^2)$$

Для сплюснутого волчка постоянная A заменяется C , т. е.

$$E_{\text{спл}} = h(B(J + 1) + (C - B)K^2).$$

Поскольку квантовое число K соответствует моменту вращения молекулы вокруг оси C_n , а это вращение не вызывает изменения дипольного момента, правило отбора для K сводится к $\Delta K = 0$. Для J сохраняется прежнее правило отбора: $\Delta J = \pm 1$.

Молекулы типа симметричного волчка

Поэтому вращательные спектры будут определяться уравнением $\nu = 2B * J$, т. е. переходами между вращательными состояниями относительно оси, например b , перпендикулярной оси C_n молекулы. При таком вращении изменяется направление дипольного момента молекулы в пространстве. Система энергетических уровней $E_{\text{спл}}$ и $E_{\text{выт}}$, задаваемых квантовыми числами J и K , отличается тем, что с увеличением K энергия $E_{\text{выт}}$ повышается, так как $(A - B) > 0$, а $E_{\text{спл}}$ - уменьшается, так как $(C - B) < 0$.

Понятие о вращательных спектрах поглощения многоатомных молекул

Молекулы типа асимметричного волчка (H_2O , C_2H_3Cl , CH_3OH)

Это наиболее общий случай. Выражение для E_r еще более усложняется, приходится вводить три вращательные постоянные. Вращательные спектры поглощения таких молекул чрезвычайно сложны.

Вращательные спектры поглощения многоатомных молекул, также как и для двухатомных молекул, наблюдаются только в том случае, если молекулы обладают постоянным дипольным моментом. По этой причине линейные симметричные молекулы (например, CO_2 , CS_2 , C_2H_4), все молекулы типа сферического волчка и некоторые молекулы типа симметричного волчка (например, C_6H_6) **не дают чисто вращательных спектров поглощения.**

Вращательные переходы неполярных многоатомных молекул можно наблюдать при анализе колебательных переходах в результате поглощения в средней и ближней ИК областях, а также при изучении спектров комбинационного рассеяния.

Типы многоатомных молекул по соотношению главных моментов инерции

Тип молекулы	Момент инерции	Примеры
Линейная		
Сферический волчок		
Симметричный волчок		
Асимметричный волчок		

Применение

Определение межатомных расстояний и валентных углов

Волновые числа линий спектра поглощения зависят от момента инерции молекулы, а он, в свою очередь, от массы и геометрического расположения атомов. Вращательные спектры позволяют благодаря этому с высшей степенью достоверности определять, основываясь на моментах вращения, межатомные расстояния и валентные углы в молекуле. Надежность определения ограничена не способом измерения, а точностью знания постоянной Планка h .

А вот число исследуемых таким образом соединений имеет свои ограничения. При линейных многоатомных молекулах отнесение — с учетом множества межатомных расстояний — уже не будет однозначным. Тогда исследуют сначала молекулы, ядра которых были замещены изотопными ядрами. Дело в том, что при этом изменяется момент инерции, в то время как равновесные расстояния остаются постоянными. Наряду с требованием перманентного дипольного момента, следует учитывать еще и то обстоятельство, что в случае более крупных молекул моменты инерции при возможности свободного вращения отдельных сегментов вокруг одиночных связей зависят от имеющей место конформации.