

Структурные методы исследования в химии

5. Микроволновая спектроскопия

Микроволновое излучение

Гамма	Жестк. рентген	Мягк. рентген	Вакуум. УФ	Ближн. УФ	Видим. свет	Ближн. ИК	Средн. ИК	Дальн. ИК	Суб-мм-диапаз.	мм-диапаз.	Микро-волн.	Радио-волн.	
← < 0.1Å	5Å	100Å	2000Å			0.7 мкм	2.5 мкм	25 мкм			1 мм	10 см	→ λ
		10 нм	200 нм	400 нм	700 нм	2500 нм					10	0.1	⎵ $\tilde{\nu} / \text{см}^{-1}$
> 10 ⁹	2 × 10 ⁷	10 ⁶	5 × 10 ⁴	2.5 × 10 ⁴	1.4 × 10 ⁴	4000	400				0.12	1.2 × 10 ⁻³	⎵ E / кДж/моль
1.2 × 10 ⁷	2.4 × 10 ⁵	1200	600	300	170	48	4.8				0.001	0.00001	⎵ E / эВ
120 000	2400	120	6	3	1.7	0.5	0.05						
3 × 10 ¹⁹	6 × 10 ¹⁷	3 × 10 ¹⁶	1.5 × 10 ¹⁵	7.5 × 10 ¹⁴	4 × 10 ¹⁴	1.2 × 10 ¹⁴	1.2 × 10 ¹³				3 × 10 ¹¹	3 × 10 ⁹	ν / Гц

$$\nu = \sim 1 \text{ ГГц} \text{ — } \sim 3 \text{ ТГц} \\ (\sim 100 \text{ см}^{-1} \text{ — } \sim 0.03 \text{ см}^{-1})$$

$$\tau = \sim 1 \text{ нс} \text{ — } \sim 0.3 \text{ пс.}$$

Классификация

Взаимодействие с излучением:

- (Оптическая/Радио) Спектроскопия
- Рассеяние/Дифракция
- Резонансный метод
- Электрический метод
- Ионизация

Влияние на пробу:

- Деструктивное
- Не деструктивное

Применение:

- Идентификация/Чистота
- Элементн. анализ
- Хим. группы
- Хим. связи
- Конформации
- Симметрия
- Геометрия (Длины, Углы)
- Колебания
- Эл. структура (/плотность)
- (Электрич.) дип. моменты

Характеристическое время:

- Медленный метод
- Средний метод
- Быстрый метод

Агрегатное состояние пробы:

- Газ
- Жидкость
- Твердое вещество

Классическое представление

Энергия (1D):

$$E = \frac{1}{2} I_x \omega_x^2$$

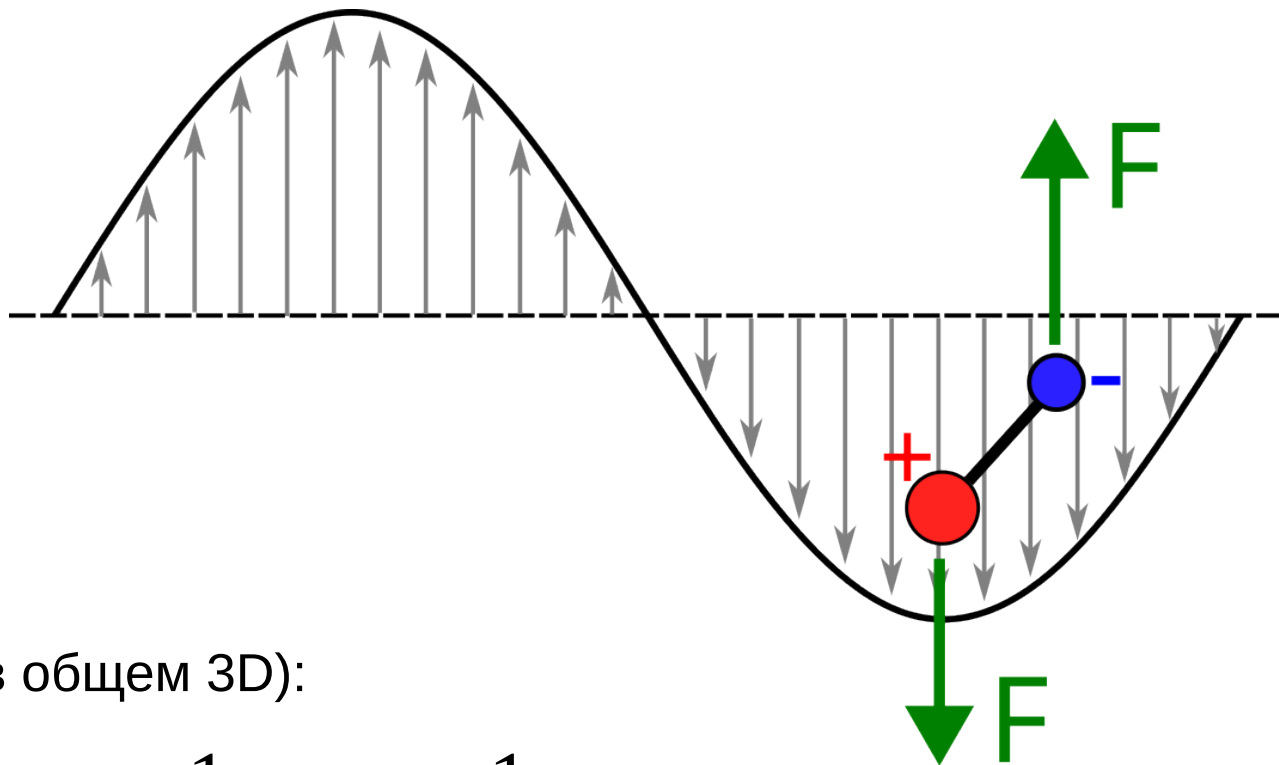
(I_x – момент инерции,
 ω_x – угловая скорость)

Момент импульса:

$$J_x = I_x \omega_x$$

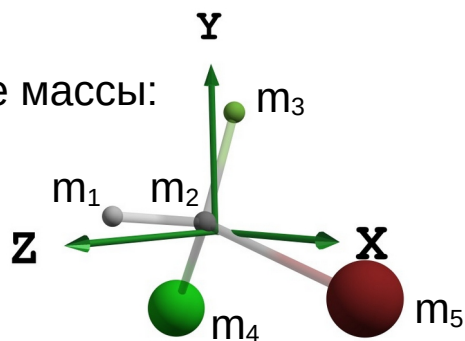
Энергия (в общем 3D):

$$E = \frac{1}{2I_x} J_x^2 + \frac{1}{2I_y} J_y^2 + \frac{1}{2I_z} J_z^2$$



Тензор инерции

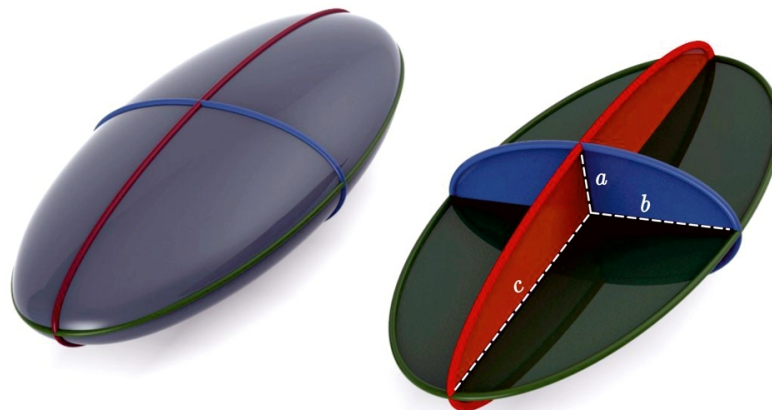
Точечные массы:



$$\mathbf{I} = \begin{bmatrix} I_{11} & I_{12} & I_{13} \\ I_{21} & I_{22} & I_{23} \\ I_{31} & I_{32} & I_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum_{k=1}^N m_k (y_k^2 + z_k^2) & -\sum_{k=1}^N m_k x_k y_k & -\sum_{k=1}^N m_k x_k z_k \\ -\sum_{k=1}^N m_k x_k y_k & \sum_{k=1}^N m_k (x_k^2 + z_k^2) & -\sum_{k=1}^N m_k y_k z_k \\ -\sum_{k=1}^N m_k x_k z_k & -\sum_{k=1}^N m_k y_k z_k & \sum_{k=1}^N m_k (x_k^2 + y_k^2) \end{bmatrix}$$

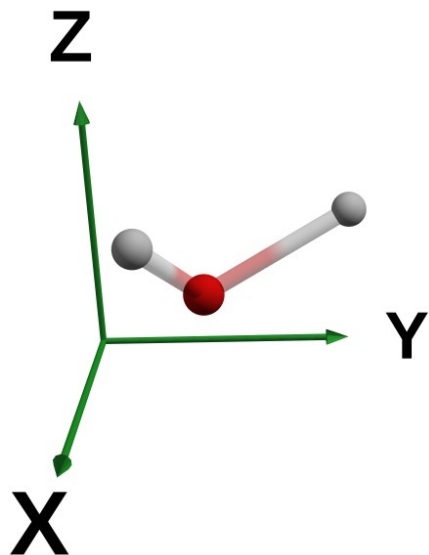
Тензор инерции соответствует эллипсоиду:

$$\left(\frac{x}{1/\sqrt{I_1}} \right)^2 + \left(\frac{y}{1/\sqrt{I_2}} \right)^2 + \left(\frac{z}{1/\sqrt{I_3}} \right)^2 = 1$$



Волчок в системе главных осей инерции

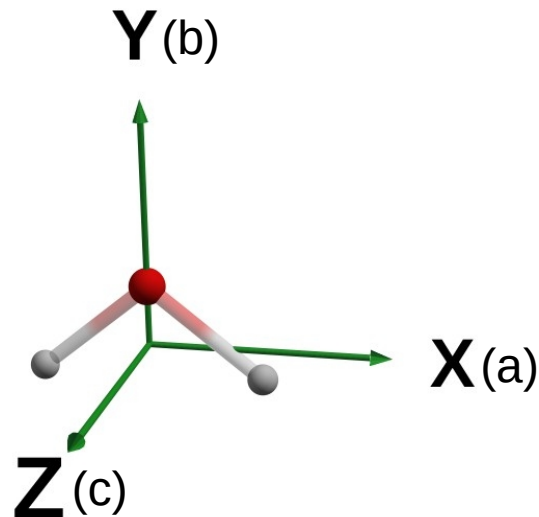
H₂O



X,Y,Z-Система

$$\mathbf{I} = \begin{bmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{bmatrix}$$

Диагонализация



Главная система

$$\mathbf{I} = \begin{bmatrix} I_x & 0 & 0 \\ 0 & I_y & 0 \\ 0 & 0 & I_z \end{bmatrix}$$

Конвенция:

$$I_x \stackrel{\text{def}}{=} I_a$$

$$I_y \stackrel{\text{def}}{=} I_b$$

$$I_z \stackrel{\text{def}}{=} I_c$$

$$I_c \geq I_b \geq I_a$$

Двухатомная молекула

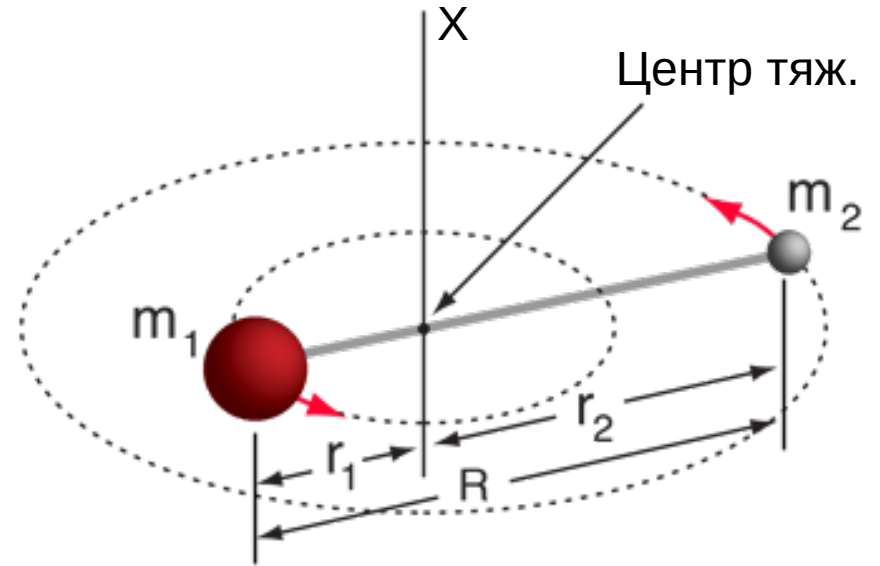
Момент инерции:

$$I = \sum_i m_i r_i^2$$

Здесь: $I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$

Центр тяжести: $m_1 r_1 = m_2 r_2$

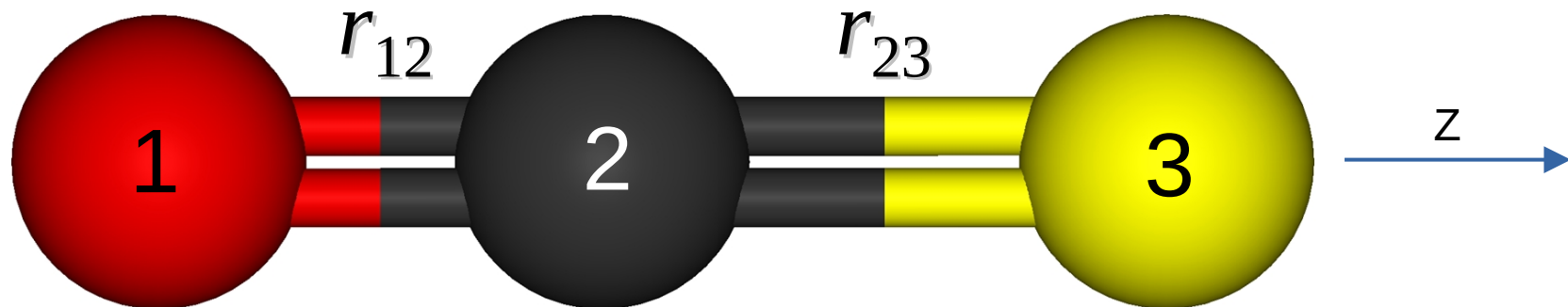
Тогда: $I = \frac{m_1 m_2 R^2}{m_1 + m_2} = \mu R^2$



Приведенная масса: $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

Линейные волчки

Пример: O=C=S



$$I_z = 0 \quad I_x = I_y = I$$

$$I = \frac{1}{M} \left[m_1 m_2 r_{12}^2 + m_2 m_3 r_{23}^2 + m_1 m_3 (r_{12} + r_{23})^2 \right]$$

Полная масса: $M = m_1 + m_2 + m_3$

Классификация волчков

Примеры

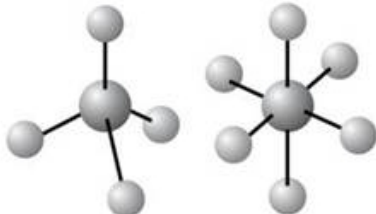
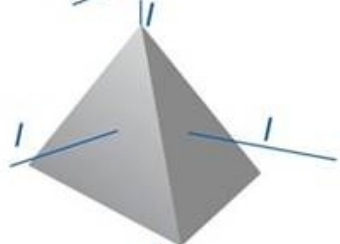
Линейный



$$I_a = 0, I_b = I_c$$

CO CO₂

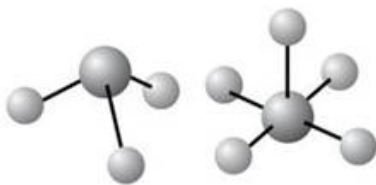
Сферический



$$I_a = I_b = I_c$$

CH₄ SF₆

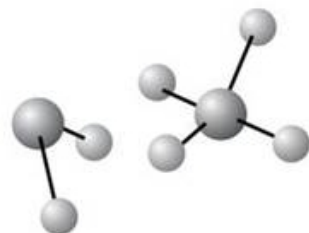
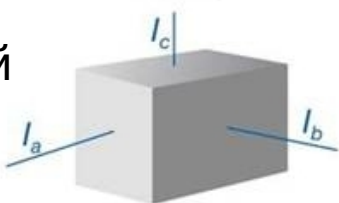
Симметричный



$$I_a < I_b = I_c$$
$$I_a = I_b < I_c$$

NH₃ IF₅

Асимметричный



$$I_a \neq I_b \neq I_c$$

H₂O SF₄

Конвенция: $I_c \geq I_b \geq I_a$

Квантово-механическое описание

$$\hat{H}_{rot} \Psi_{rot} = E_{rot} \Psi_{rot} \quad \hat{H}_{rot} = \frac{1}{2} \left(\frac{\hat{J}_x^2}{I_x} + \frac{\hat{J}_y^2}{I_y} + \frac{\hat{J}_z^2}{I_z} \right)$$

Оператор момента импульса: \hat{J}

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2 = \hat{J}_X^2 + \hat{J}_Y^2 + \hat{J}_Z^2$$

x,y,z Молекулярная система координат

X,Y,Z Лабораторная система координат

Вращательное квантовое число: J

Квантовые числа J, K, M

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2 = \hat{J}_X^2 + \hat{J}_Y^2 + \hat{J}_Z^2$$

x, y, z Молекулярная система координат

X, Y, Z Лабораторная система координат

Здесь и далее
используем
атомные единицы
измерения

$$\langle J, K, M | \hat{J}^2 | J, K, M \rangle = J(J + 1)$$

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

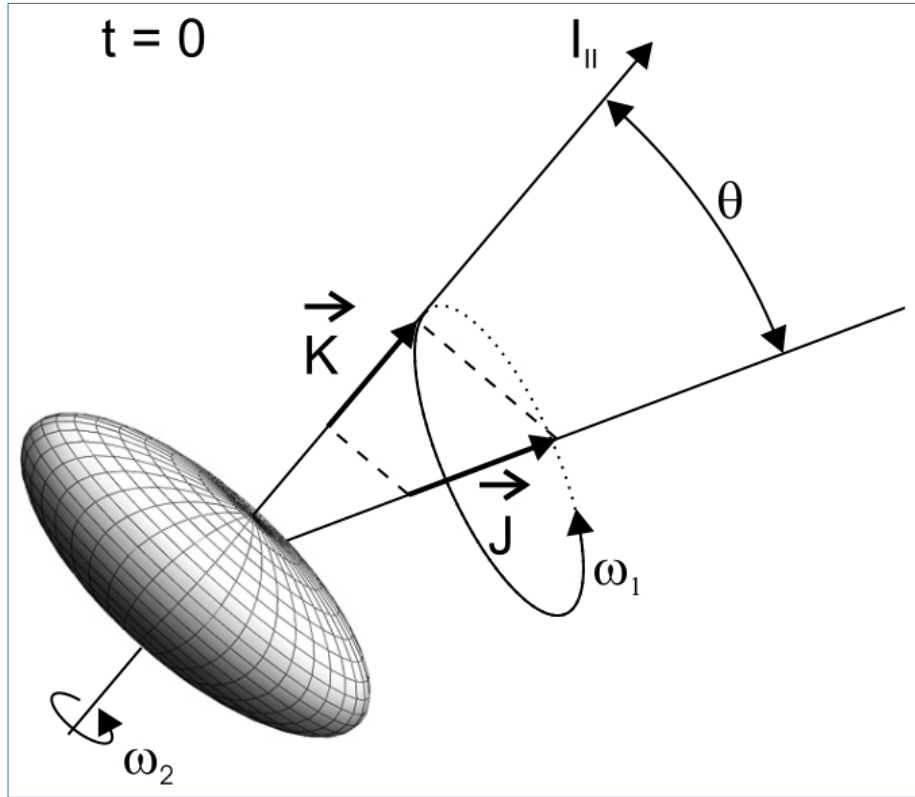
$$\langle J, K, M | \hat{J}_z^2 | J, K, M \rangle = K^2$$

$$K = -J, -J+1 \dots J$$

$$\langle J, K, M | \hat{J}_Z^2 | J, K, M \rangle = M^2$$

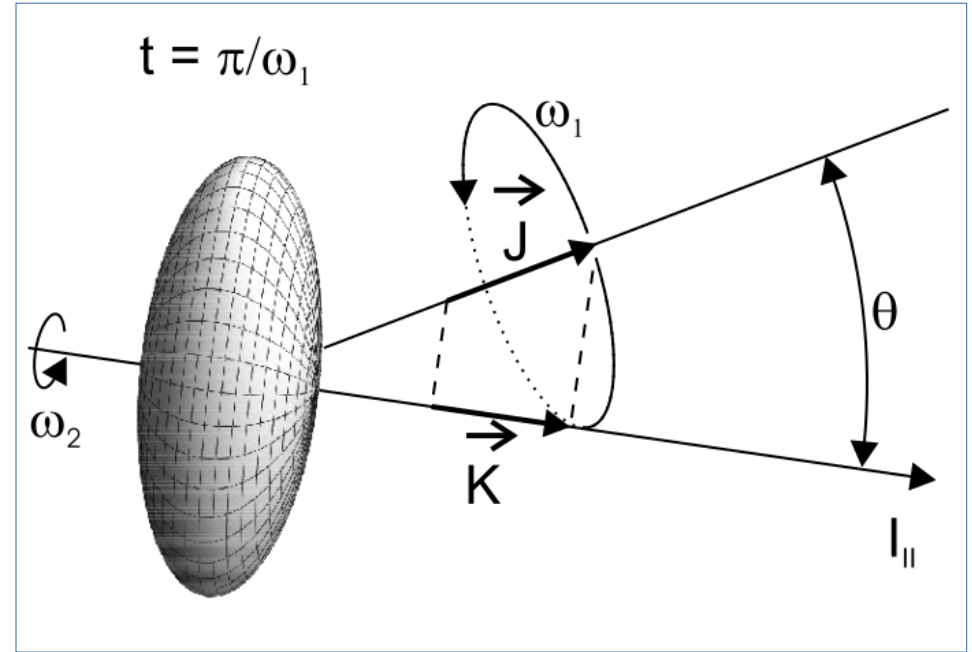
$$M = -J, -J+1 \dots J$$

Квантовые числа J, K



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

$$K = -J, -J+1 \dots J$$



Линейные молекулы: уровни энергии

$$\hat{H}_{\text{rot}} = \frac{1}{2I_x} \hat{J}_x^2 + \frac{1}{2I_y} \hat{J}_y^2 = \frac{1}{2I} \hat{J}^2$$

$$I_z = 0 \quad I_x = I_y = I$$

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2$$

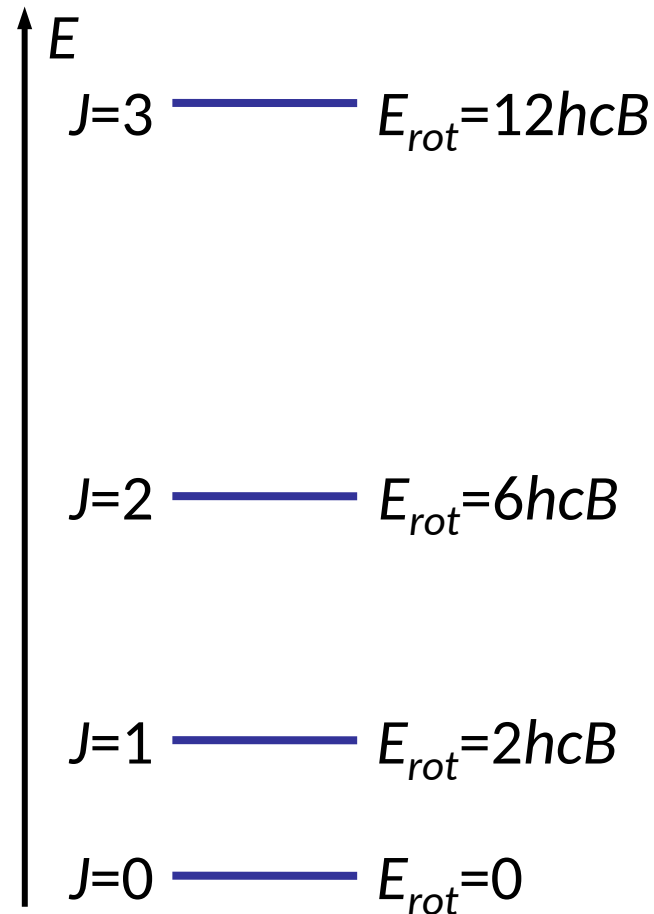


$$E_{\text{rot}} = hcB J(J+1)$$

$$\frac{\hbar^2}{2I} = hcB$$

Вращат. кв. числа: $J = 0, 1, 2, 3 \dots$

B :
Вращат.
постоянная
(см^{-1})



Принцип соответствия

Классика: $E = \frac{1}{2} I_x \omega_x^2 \quad J_x = I_x \omega_x$

$$E = \frac{1}{2I_x} J_x^2 + \frac{1}{2I_y} J_y^2 + \frac{1}{2I_z} J_z^2 =$$

$$\frac{1}{2I} J_x^2 + J_y^2 = \frac{1}{2I} J^2$$

Классика → квантовая механика
замещение J^2 через $J(J+1)\hbar^2$

$$B := \frac{\hbar}{4\pi c I} \quad \Rightarrow \quad \frac{\hbar^2}{2I} = hcB$$

Момент импульса J

$$E = \frac{1}{2I} J^2$$

(классич.)

Кв. число J

(кв. мех.)

$$E = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)$$

Линейные молекулы: переходы

$$E_{\text{rot}} = hcBJ(J + 1)$$

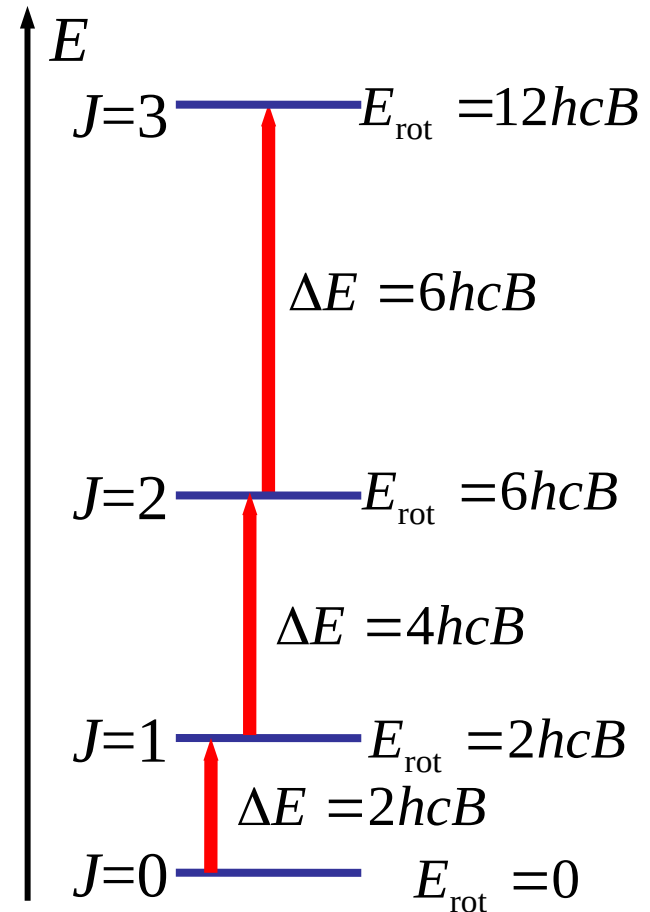
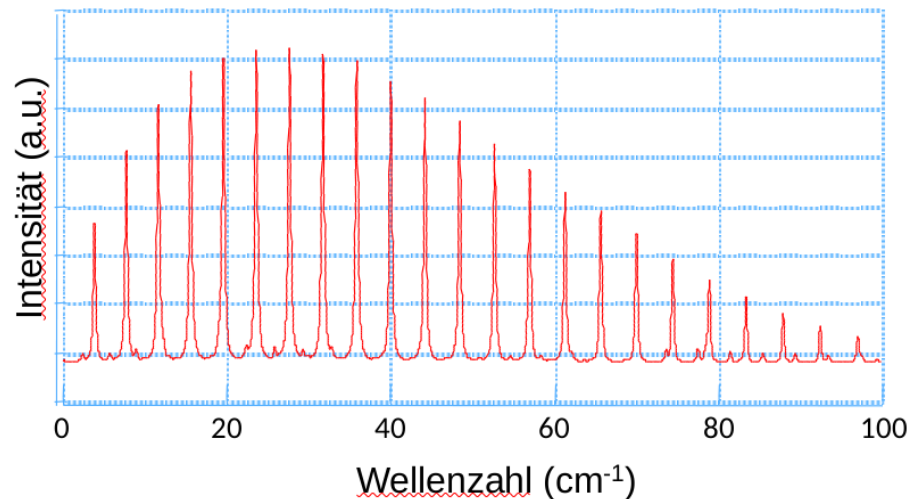
$$\Delta E(J + 1 \leftarrow J) =$$

$$= hcB[(J + 1)(J + 2) - J(J + 1)] =$$

$$= 2hcB(J + 1)$$

$$\Delta J = \pm 1$$

Правило отбора



Линейные молекулы: спектры

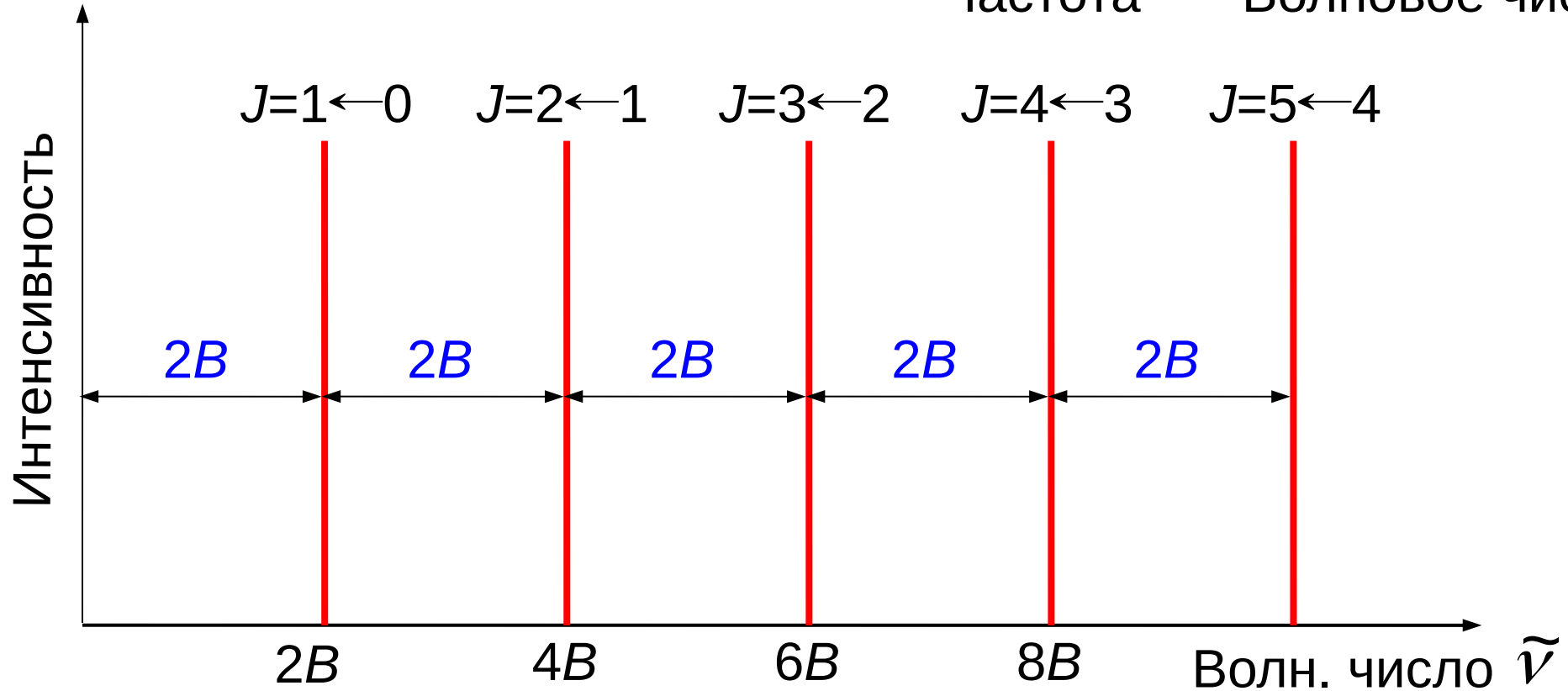
$$h\nu_{rot} = 2hcB(J+1)$$

$$\tilde{\nu}_{rot} = 2B(J+1)$$

$$E = h\nu_{rot} = hc\tilde{\nu}_{rot}$$

↑
Частота

↑
Волновое число



ИНТЕНСИВНОСТИ ЛИНИЙ

(1) Вырождение $g = 2J + 1$

(2) Распределение Больцмана

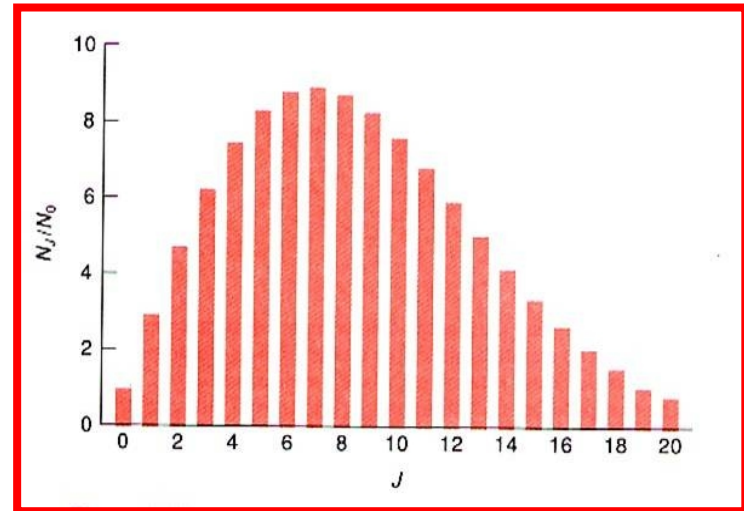
$$\frac{N_J}{N_0} = \frac{g_J}{g_0} e^{-\frac{\Delta E_{rot}}{kT}}$$



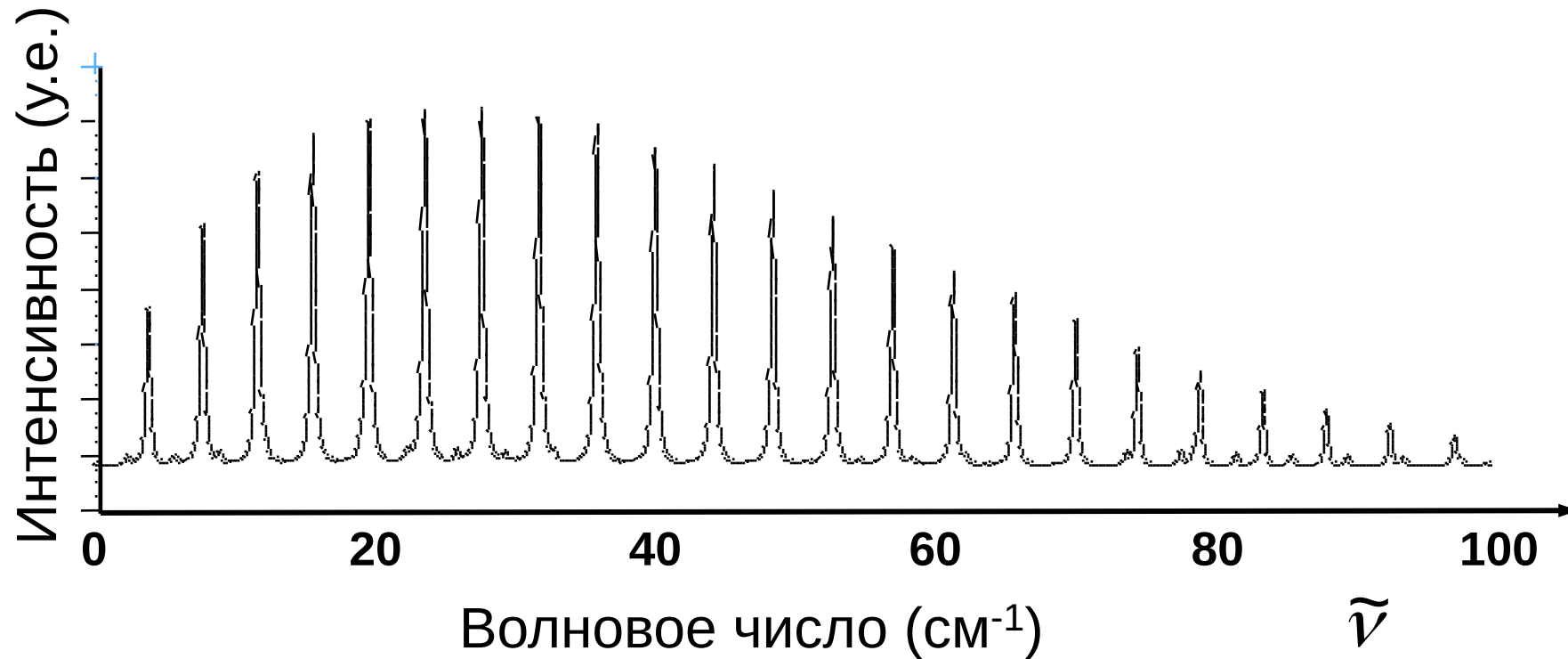
$$\frac{N_J}{N_0} = (2J + 1) e^{-\frac{\Delta E_{rot}}{kT}}$$

$$Int \propto \left(\frac{N_m}{g_m} - \frac{N_n}{g_n} \right) \left| \langle n | \mu | m \rangle \right|^2$$

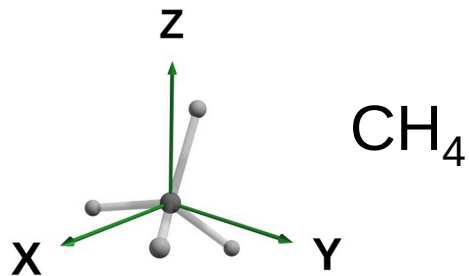
μ : Дипольный момент перехода
(т.е. по крайней мере μ_a , μ_b или μ_c должно быть $\neq 0$!)



МВ вращательный спектр СО



Сферические и симметричные волчки



$$I_a = I_b = I_c = I$$

$$E_{rot} = hcB J(J+1)$$

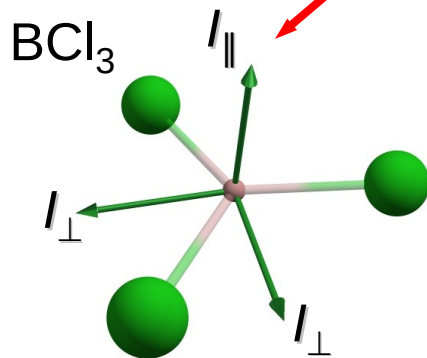
Вырождение каждого уровня:
 $(2J + 1)^2$ из-за (K, M)

$\mu_a = \mu_b = \mu_c = 0 \rightarrow$ Нет спектров

(z = Ось симметрии)

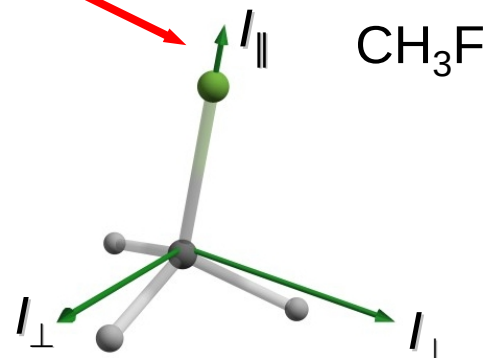
$$I_x = I_y = I_{\perp}$$

$$I_z = I_{\parallel}$$



Сплюснутый

$$I_{\perp} < I_{\parallel}$$



Вытянутый

$$I_{\perp} > I_{\parallel}$$

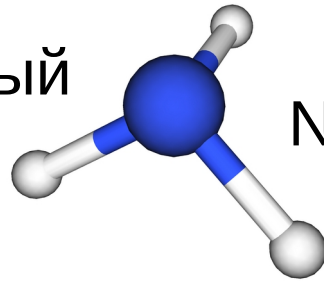
Симметричные волчки

$$\frac{E_{rot}}{hc} = \frac{1}{2} \left[\frac{J(J+1)}{I_{\perp}} + \left(\frac{1}{I_{//}} - \frac{1}{I_{\perp}} \right) K^2 \right]$$

Сплющенный

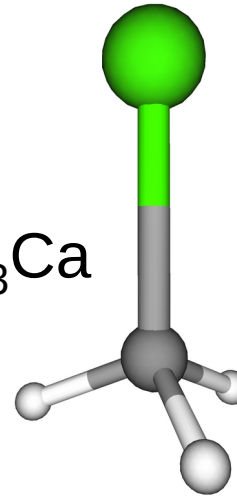
$$I_{\perp} < I_{//}$$

$$I_{//} = I_c$$



NH3

CH3Ca



Вытянутый

$$I_{\perp} > I_{//}$$

$$I_{//} = I_a$$

Вытянутый:

$$E_{rot}/hc = BJ(J+1) + \overset{>0}{(A-B)}K^2$$

где $A > B = C$

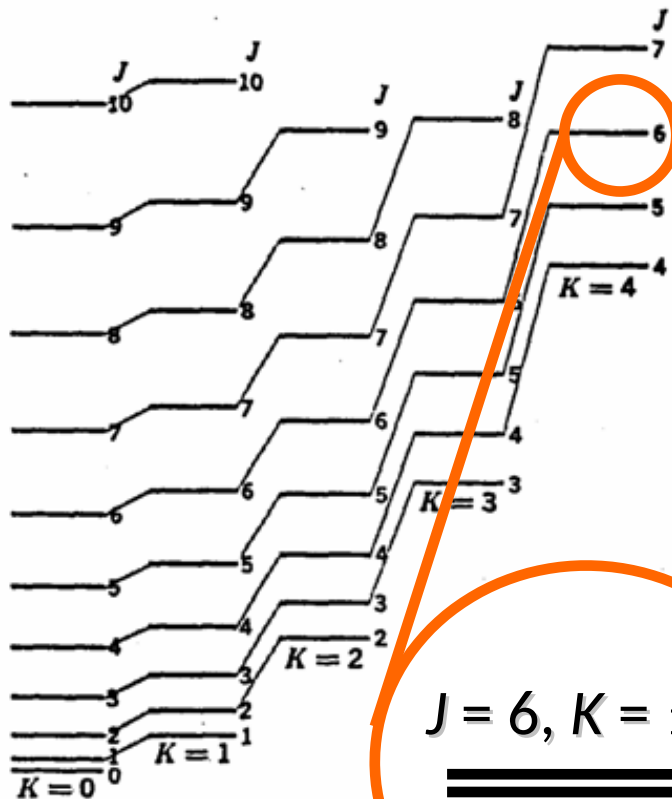
Сплющенный:

$$E_{rot}/hc = BJ(J+1) + \underset{<0}{(C-B)}K^2$$

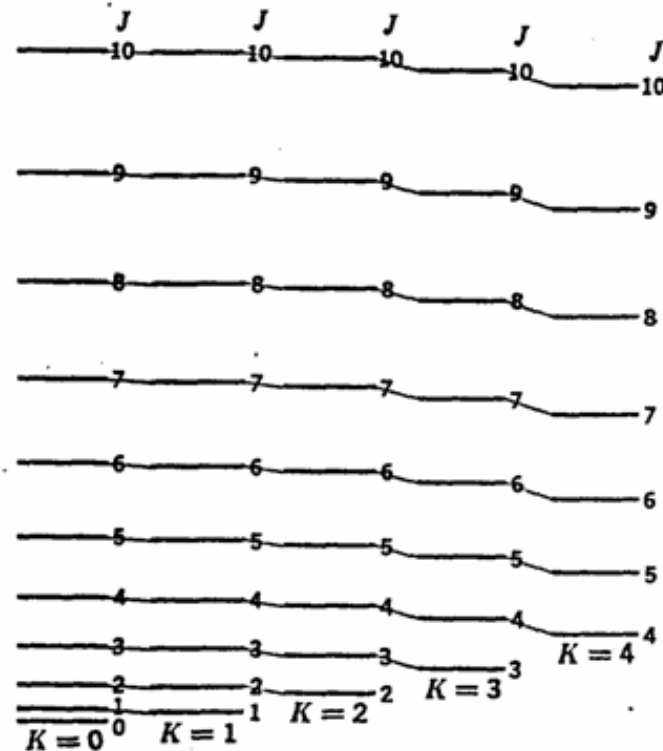
где $A = B > C$

<0

Симметричные волчки – Уровни энергии



$J = 6$ →



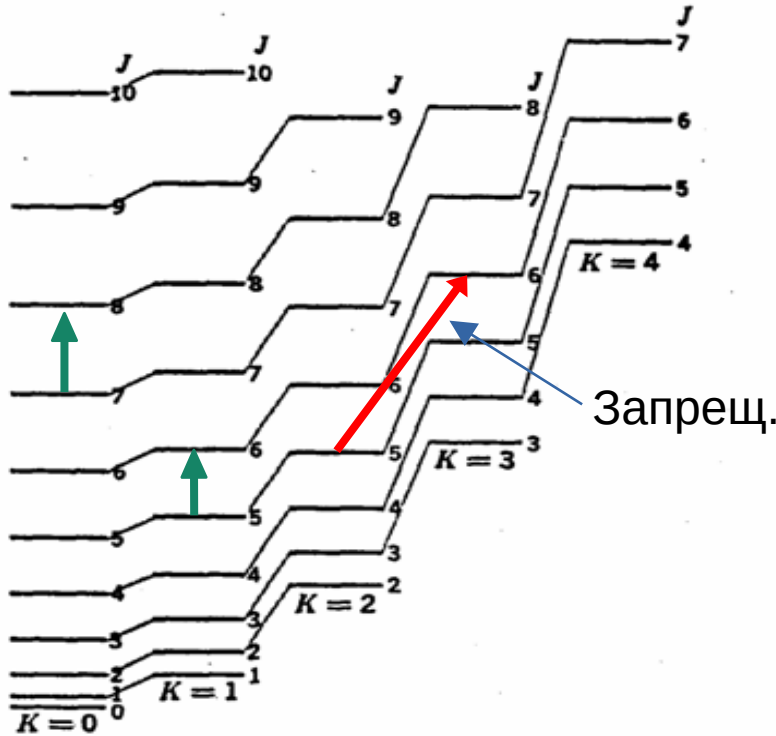
← $J = 6$

$J = 6, K = \pm 4$

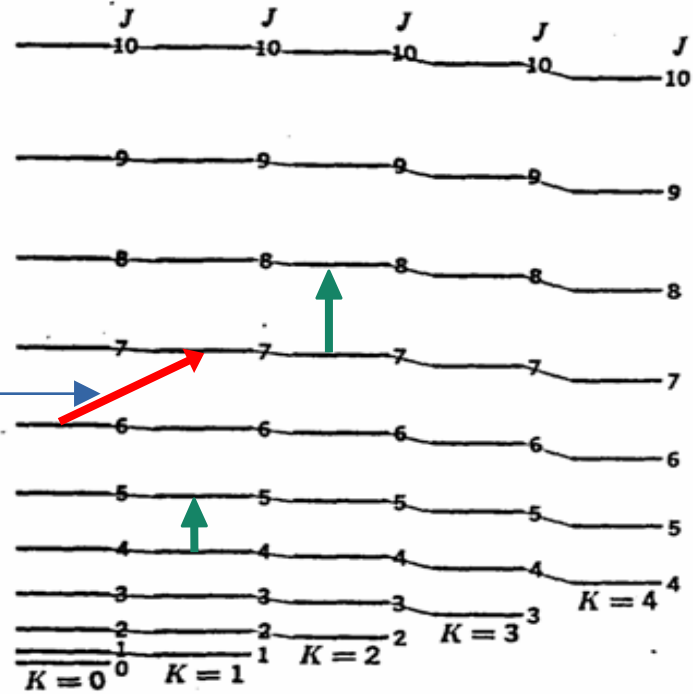
Вытянутый
 $A > B = C$

Сплющенный
 $A = B > C$

Симметричные волчки – Правила отбора



Вытянутый
 $A > B = C$



Сплюснутый
 $A = B > C$

Дополнит. к $\Delta J = \pm 1$:
 $\Delta K = 0$

Центробежное искажение: лин. молекулы

Теория возмущений

$$\hat{H}_{rot} = \hat{H}_{rot}^0 + \hat{H}'_{dist}$$

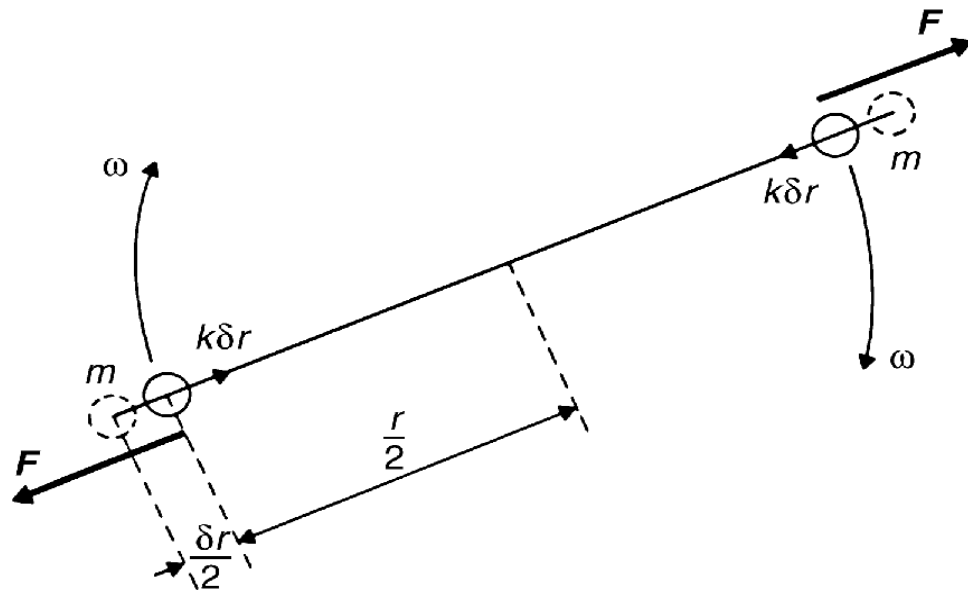
Жесткий ротор Возмущение

$$\hat{H}'_{dist} = -D_J \hat{J}^4$$

$$E'_{dist} = -hcD_J J^2 (J+1)^2$$

Квартичные константы:

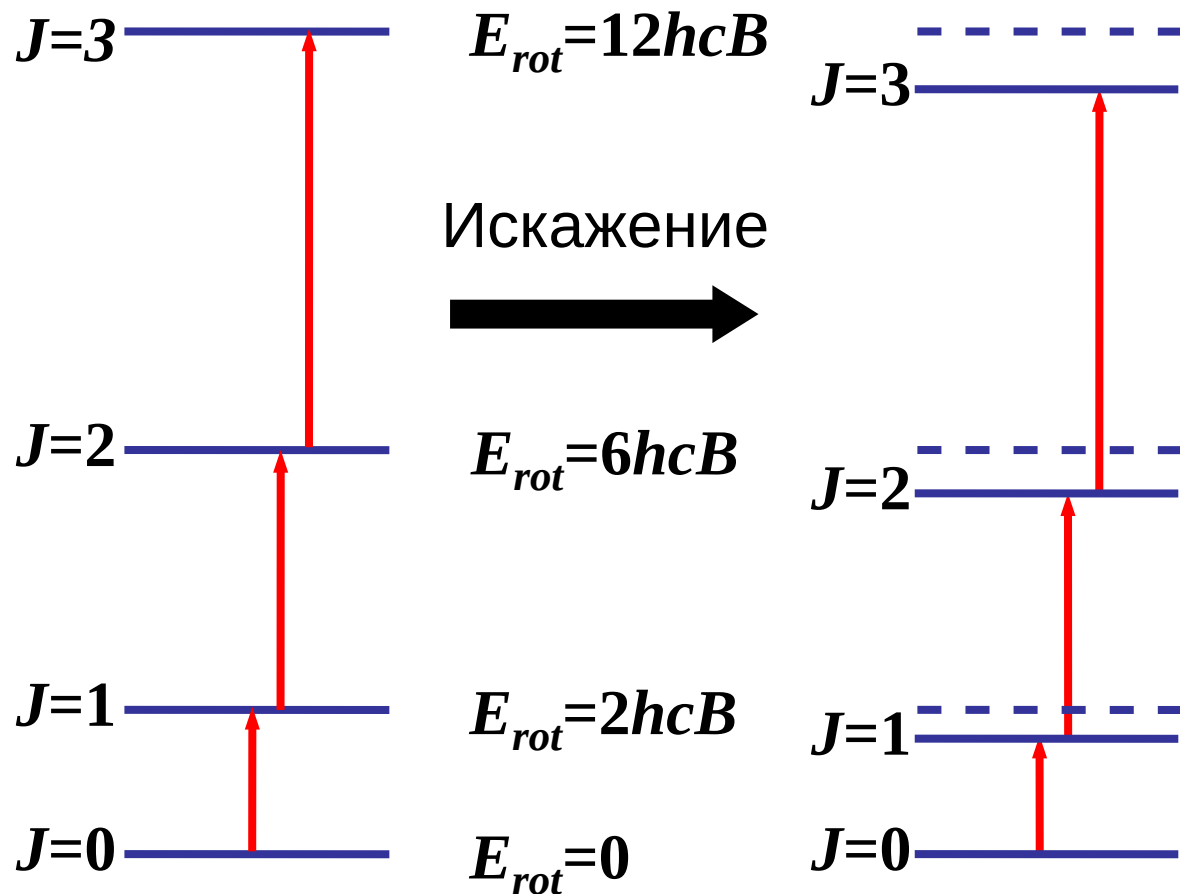
$$D_J = -\frac{\tau_{xxxx}}{4}$$



Центробежное искажение: уровни энергии

$$\tilde{\nu}_{rot} = E_{rot} / hc = BJ(J+1) - D_J J^2(J+1)^2$$

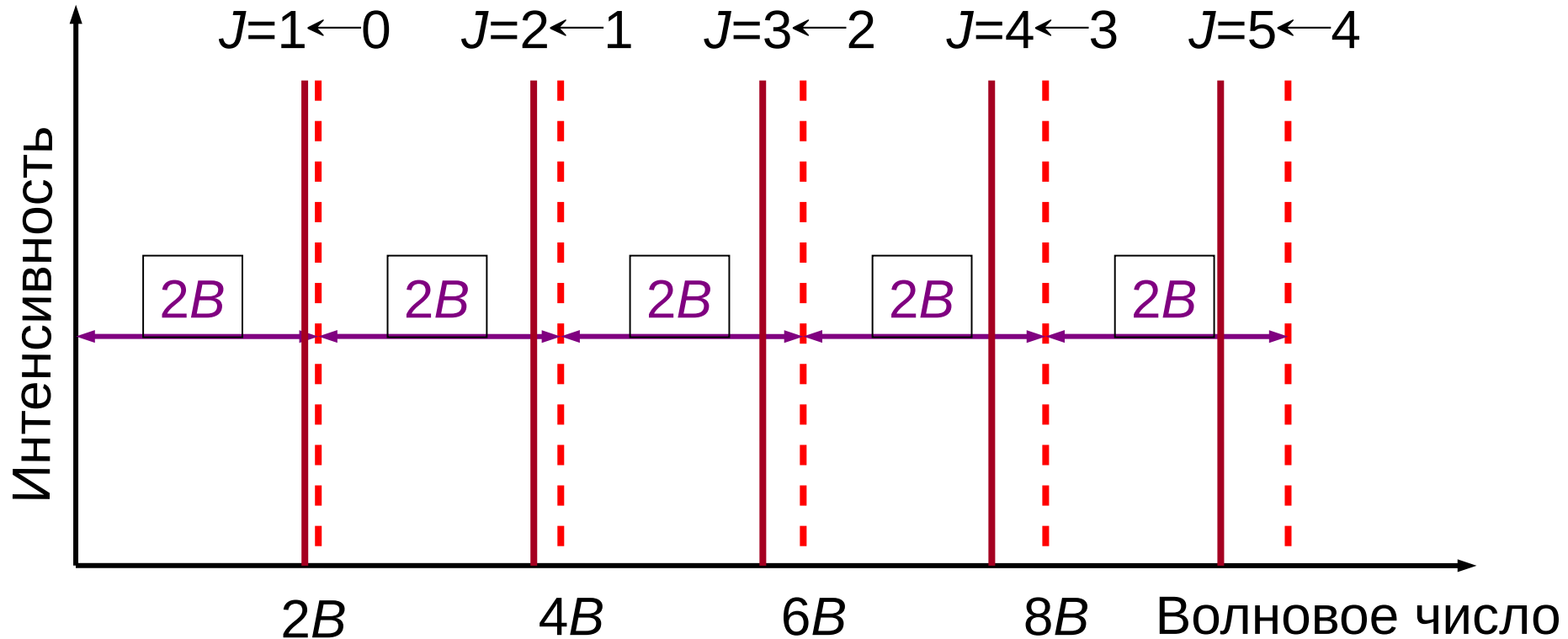
← энергия состояния



Здесь для
линейных молекул

Центробежное искажение: спектр

$$\tilde{\nu}_{\text{rot}} = 2B(J+1) - 4D_J(J+1)^3 \quad \leftarrow \text{Энергия перехода}$$



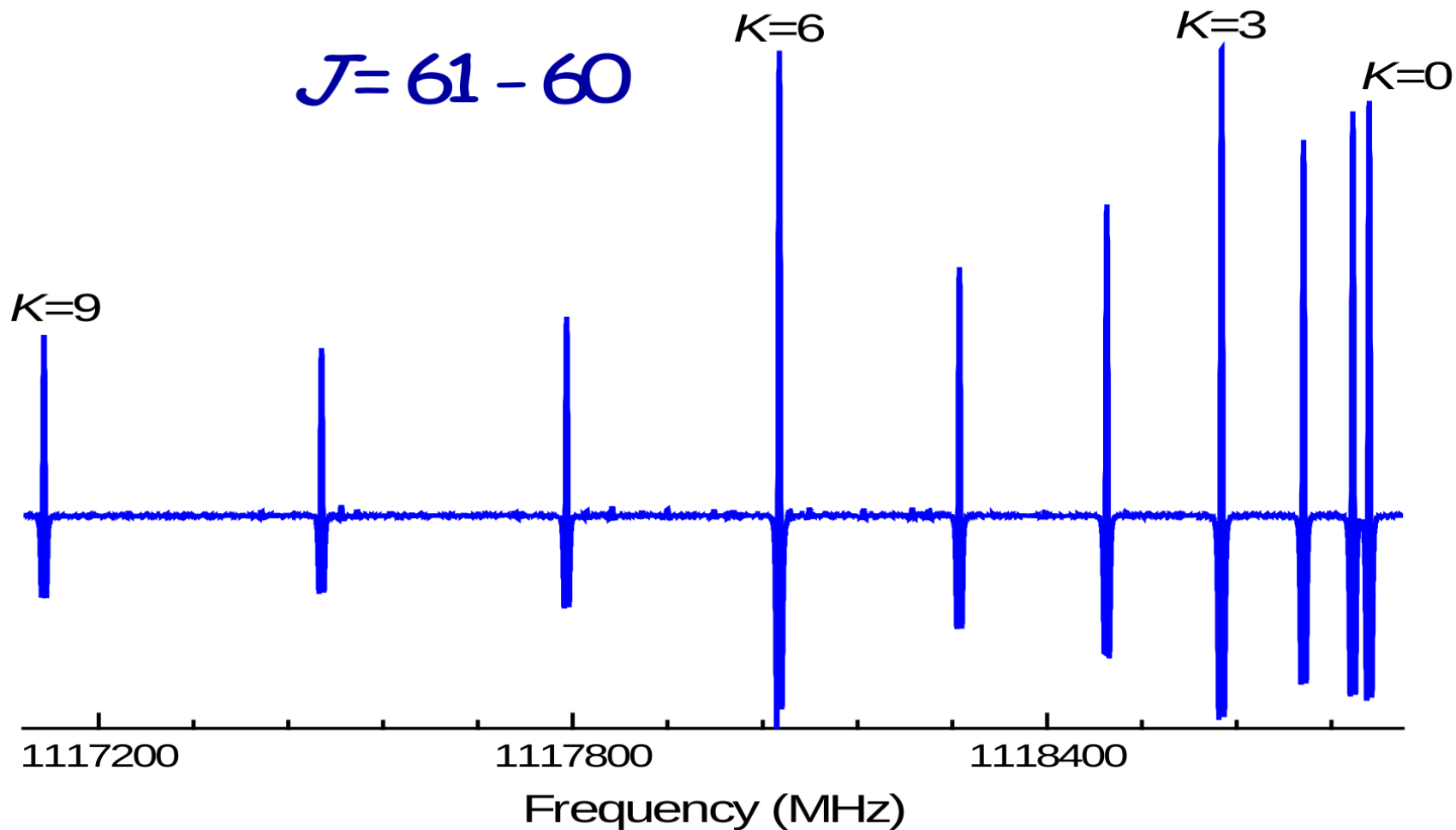
Центробежное искажение: СИММ. ВОЛЧКИ

Требуются дополнительные параметры, D_{JK} и D_K , для описания центробежного искажения не только вдоль главной оси симметрии.

$$\tilde{\nu}_{\text{rot}} = B(J+1) + (a-B)K^2 - D_J J^2 (J+1)^2 - D_{JK} J(J+1)K - D_K K^4$$

Здесь a соответствует A или C , в зависимости от отличия от B .

Вращательный спектр CH_3CN (фрагмент)



Асимметричные волчки

$$\hat{H}_{\text{rot}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\hat{J}_x^2}{I_x} + \frac{\hat{J}_y^2}{I_y} + \frac{\hat{J}_z^2}{I_z} \right)$$

Невозможно записать Гамильтониан, который состоит только из $\hat{\mathbf{J}}$ и одной из компонент $\hat{\mathbf{J}}$.



Нет возможности описать вращение как движение вокруг какой-то конкретной оси в молекуле.



Упрощение:

Приближенное отнесение к одному из симметричных волчков

Псевдо-квантовые числа K :

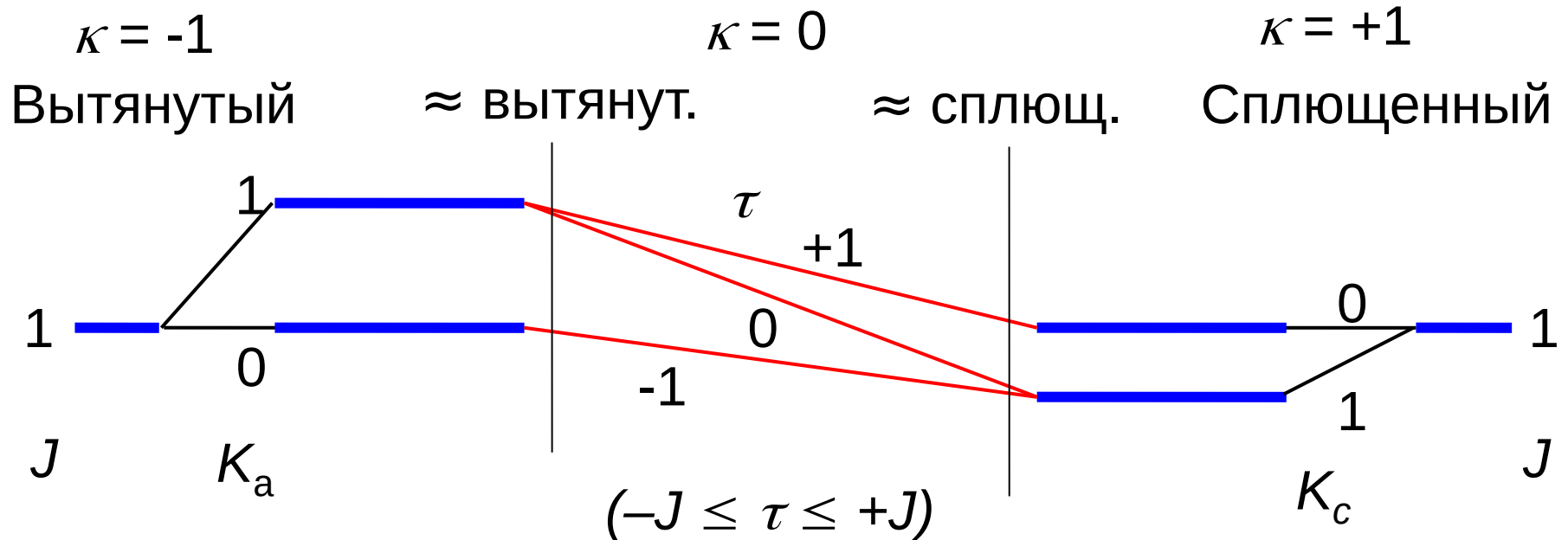
K_a → предельный случай вытянутого симметричного волчка

K_c → предельный случай сплющенного симметричного волчка

Асимметричные волчки: уровни энергии

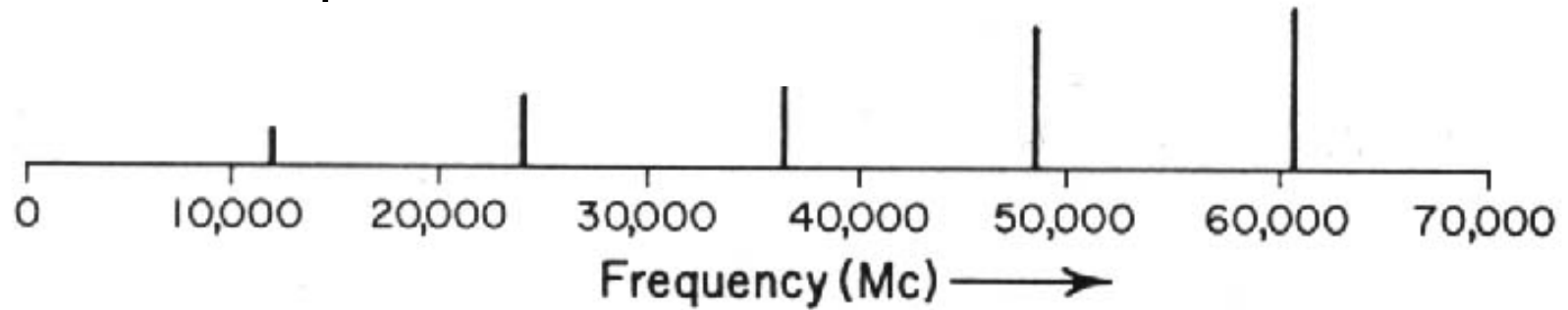
Параметр асимметрии: $\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C}$

Существует две схемы: J_{κ_a, κ_c} или J_τ

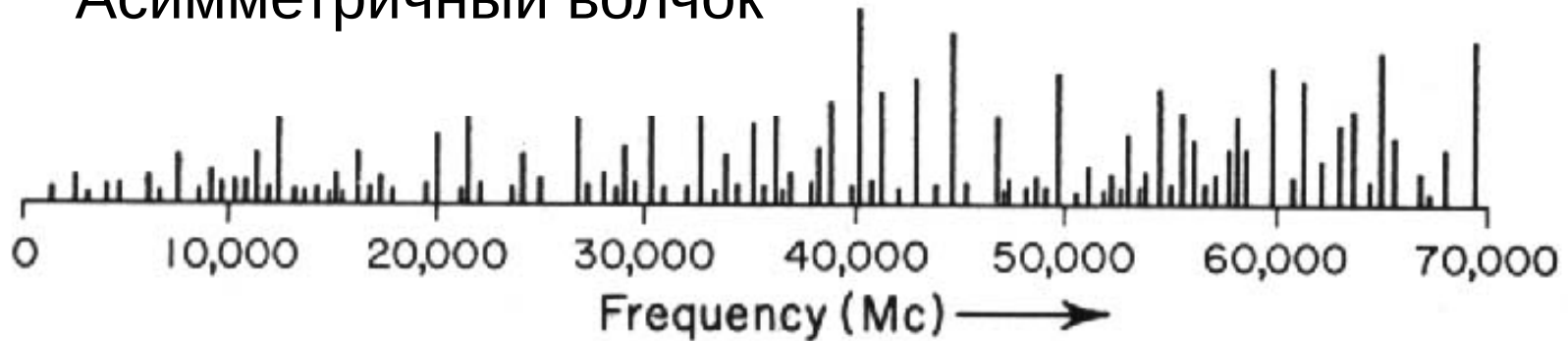


Спектры

Симметричный волчок



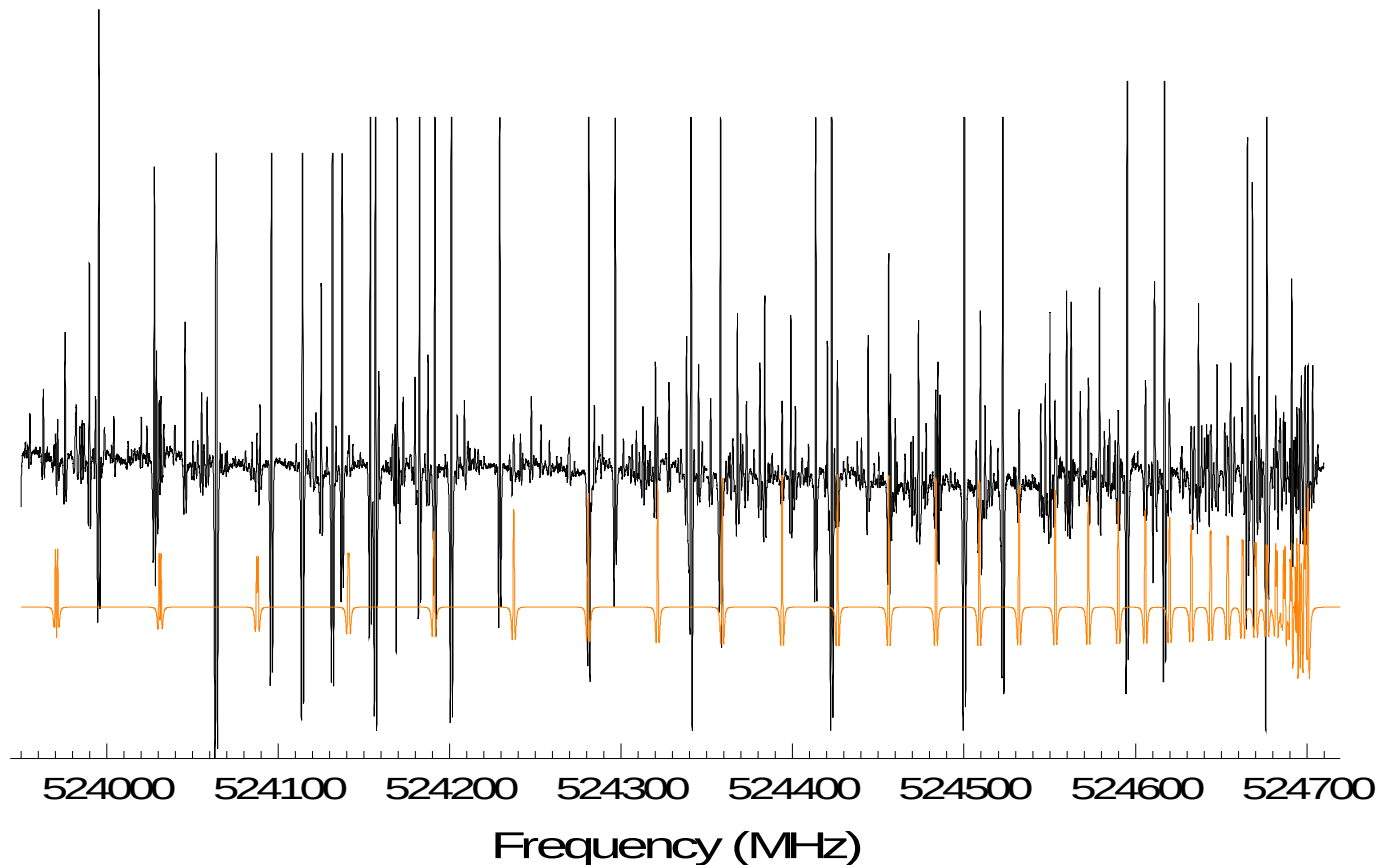
Ассимметричный волчок



Асимметричный волчок: спектр

Маленький фрагмент спектра

trans-CH³⁵Cl=CHF



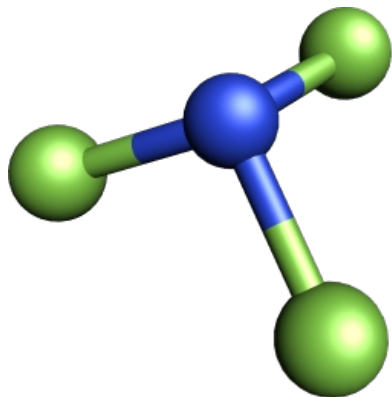
Дефект инерции

Дефект инерции: $\Delta := I_c - I_a - I_b$

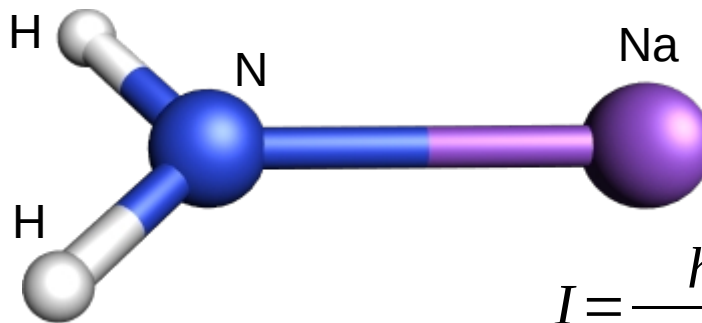
Для плоских молекул: $\Delta = 0$ или ≈ 0

иначе $\Delta < 0$

NF₃



$$\Delta = -8.11 \text{ amu } \text{\AA}^2$$



$$I = \frac{h 10^{14}}{8 \pi^2 k_{\text{амс}} B}$$

$$\begin{aligned} A &= 387730 \text{ МГц} && \rightarrow I_a = 1.303 \text{ а.е.м. } \text{\AA}^2 \\ B &= 11250.7326 \text{ МГц} && \rightarrow I_b = 44.920 \text{ а.е.м. } \text{\AA}^2 \\ C &= 10914.8259 \text{ МГц} && \rightarrow I_c = 46.302 \text{ а.е.м. } \text{\AA}^2 \end{aligned}$$

$$\Delta = I_c - I_a - I_b = 0.078 \text{ а.е.м. } \text{\AA}^2 \rightarrow \text{NaNH}_2 \text{ плоский!}$$

$$\text{Ср. формальдегид } \text{H}_2\text{C=O} \quad \Delta = 0.057 \text{ а.е.м. } \text{\AA}^2$$

J. Xin, M. A. Brewster, L. M. Ziurys, *ApJ* 2000, 530, 323.

База

Линейные мол.: $E_{\text{rot}} = hcBJ(J + 1)$

$$\Delta E(J + 1 \leftarrow J) = 2hcB(J + 1)$$

Правила отбора: $\Delta J = \pm 1$

Интенсивности: $\frac{N_J}{N_0} = (2J + 1)e^{-\frac{\Delta E_{\text{rot}}}{kT}}$

СИММ. ВОЛЧКИ: $E_{\text{rot}} / hc = B(J + 1) + (a - B)K^2$ $a = (A \text{ или } C) \neq B$
 $\Delta K = 0$

С центробежным искажением:

$$E_{\text{rot}} / hc = B(J + 1) + (a - B)K^2 - D_J J^2 (J + 1)^2 - D_{JK} J(J + 1)K - D_K K^4$$

$$I = \sum_i m_i r_i^2$$

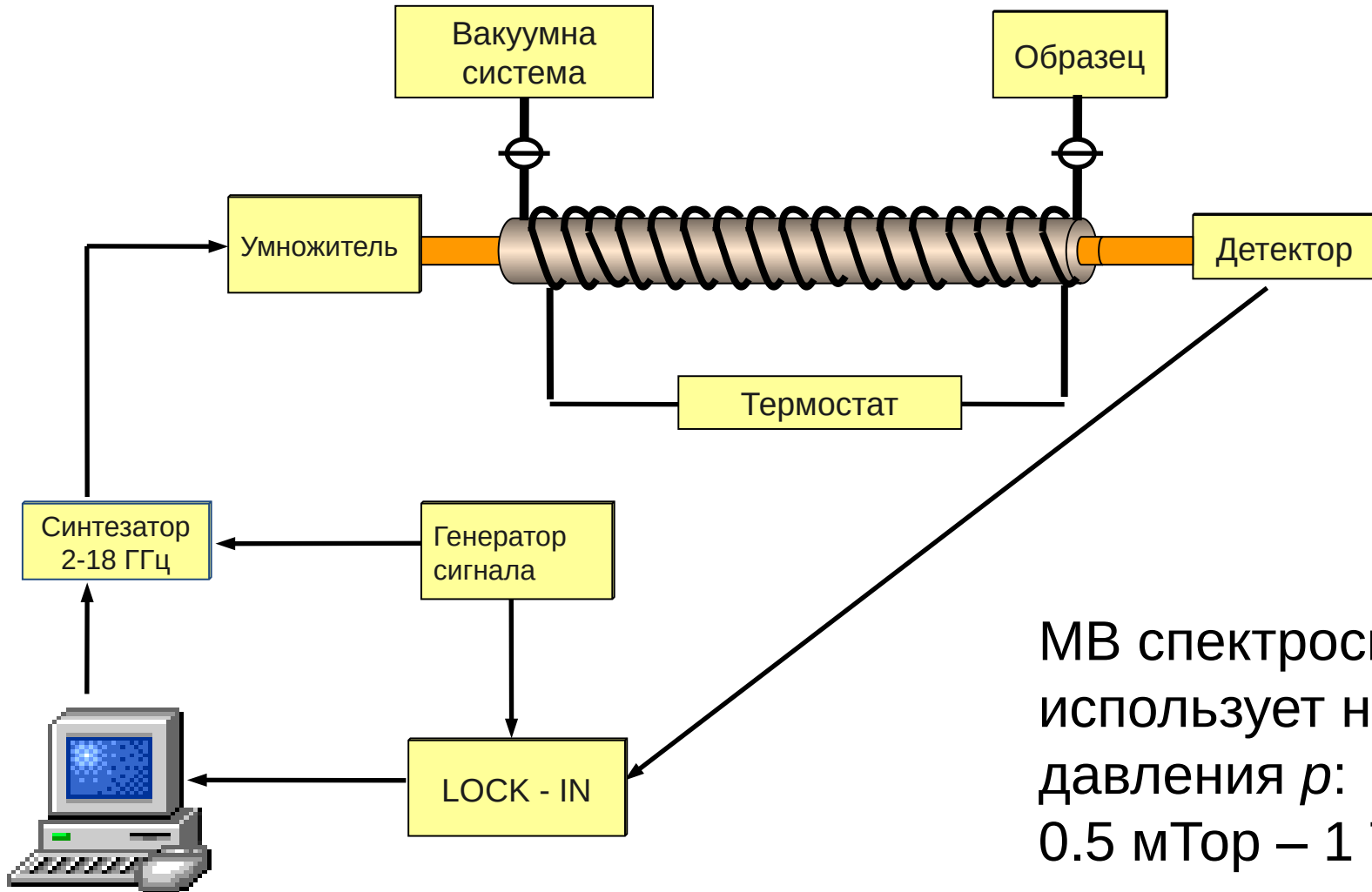
$$B = \frac{\hbar}{4\pi c I}$$

Типы спектрометров

- Фурье-спектрометры (до 140 ГГц)
- Continuous-wave (CW) – спектрометры (все частоты):



Блок-диаграмма (8–120 ГГц спектрометр)



МВ спектроскопия
использует низкие
давления p :
0.5 мТор – 1 Тор

CP-FTMW Спектрометр

Спектрометр COMPACT:

Jack V. Graneek

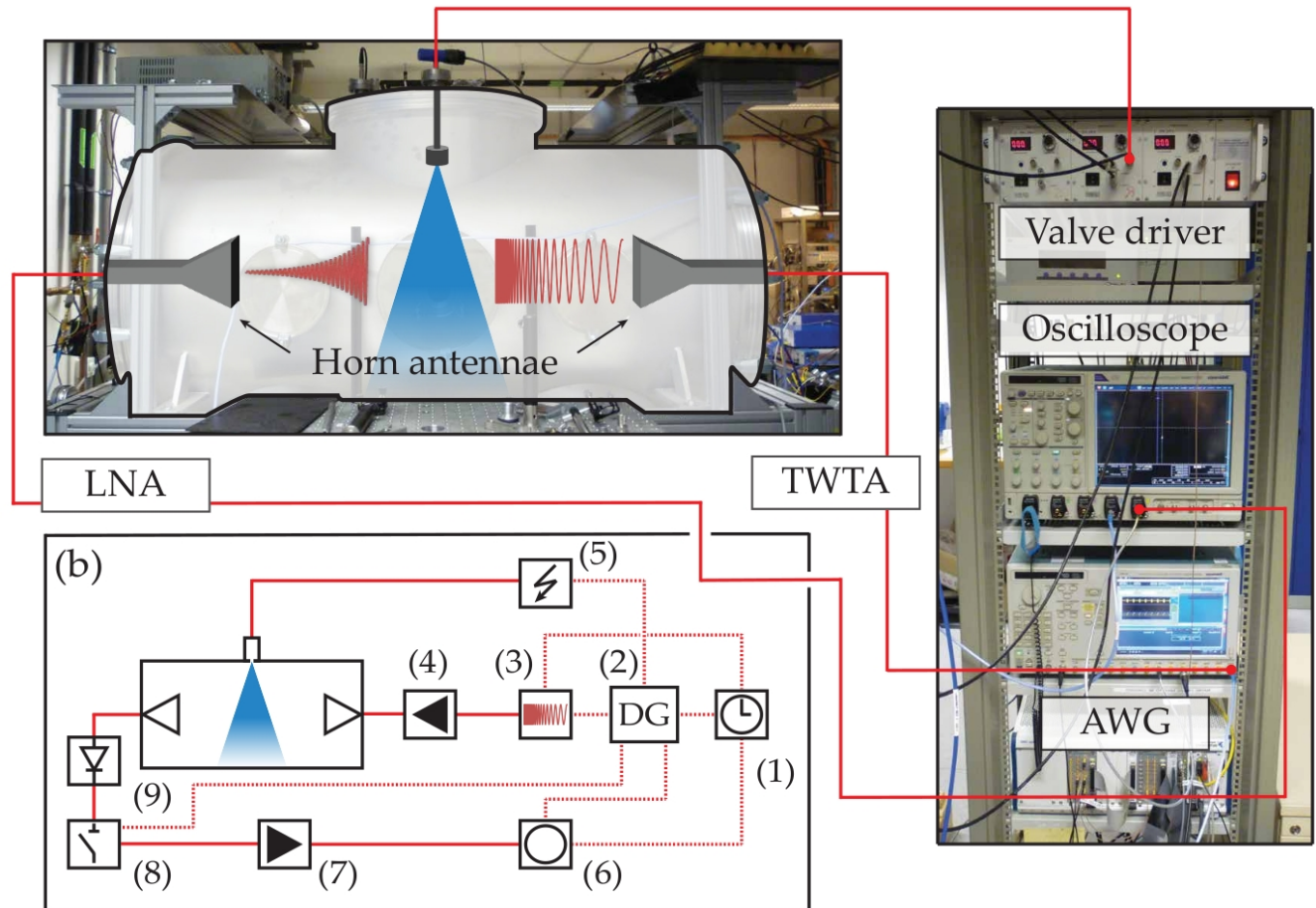
Диссертация @

Max-Planck-Institut für
Struktur und Dynamik der
Materie

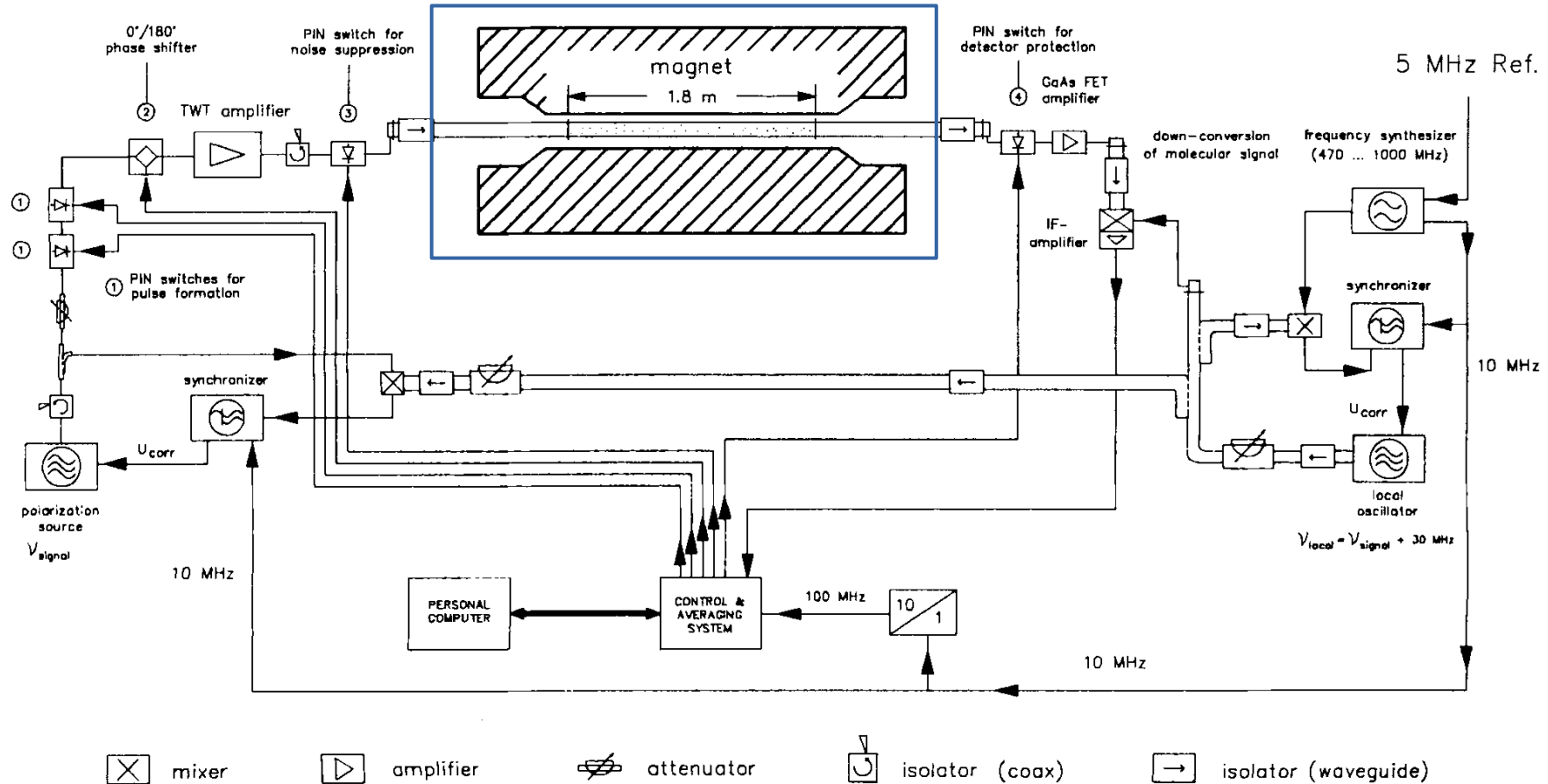
в кооперации с

Deutsches Elektronen-
Synchrotron,

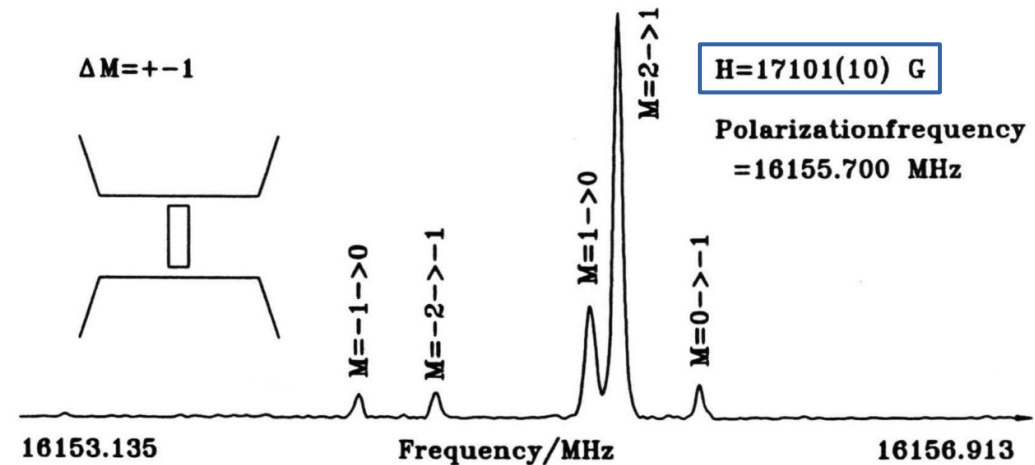
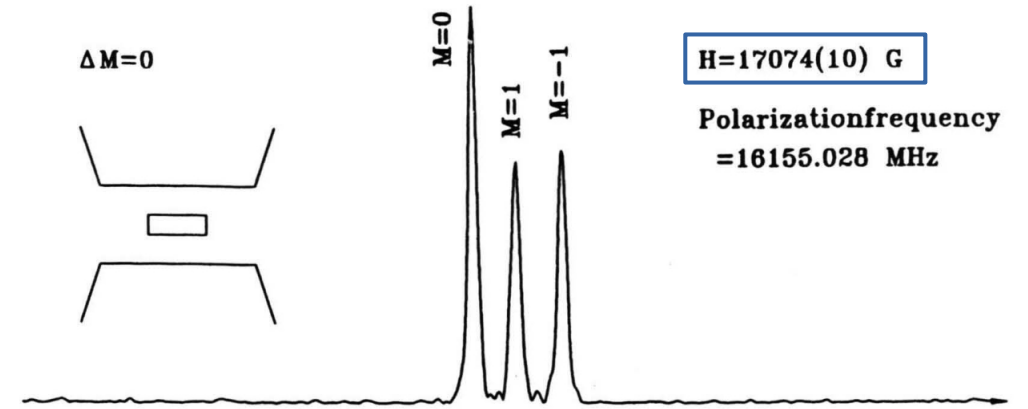
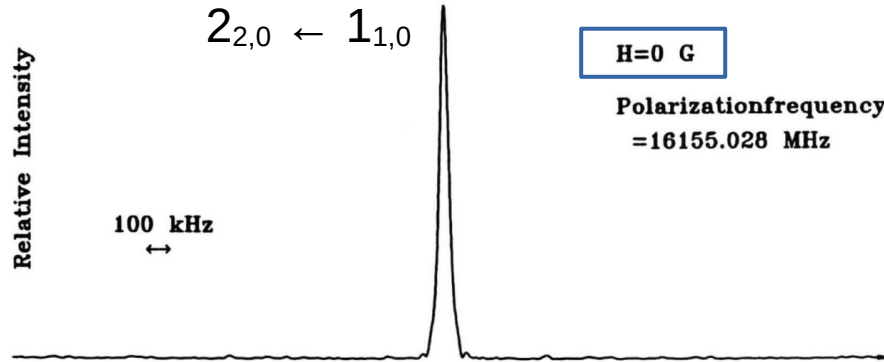
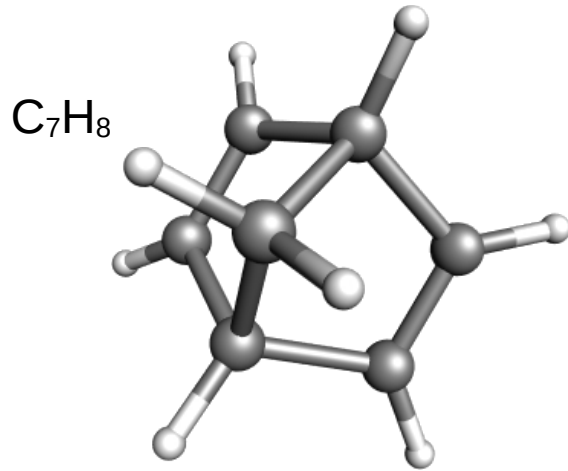
(Гамбург)



Фурье-спектрометр с магнитным полем



Норборнадиен: эффект Зеемана










Молекула дня

Volume 19 | Number 22 | 14 June 2017 | Pages 14189–14862

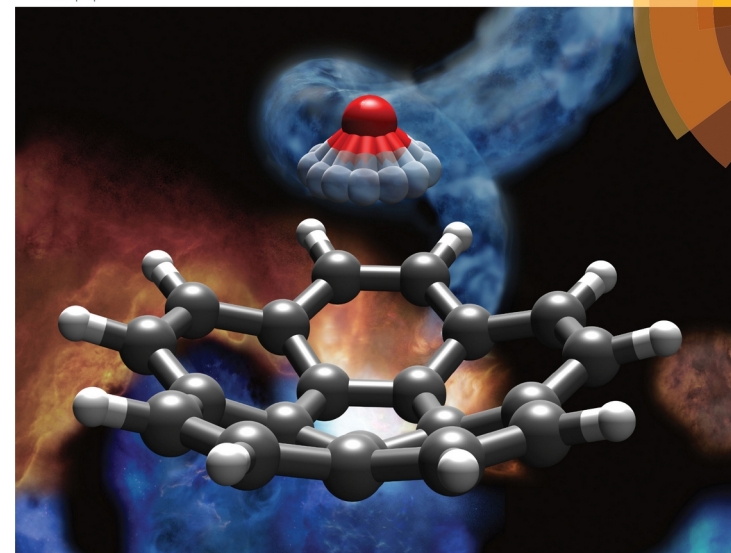
Corannulene and its complex with water: a tiny cup of water†

Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2017, 19, 14214

Cristóbal Pérez, ^{abc} Amanda L. Steber, ^{abc} Anouk M. Rijs, ^d
Berhane Temelso, ^e George C. Shields, ^e Juan Carlos Lopez,^f
Zbigniew Kisiel ^{*g} and Melanie Schnell ^{*abc}

PCCP

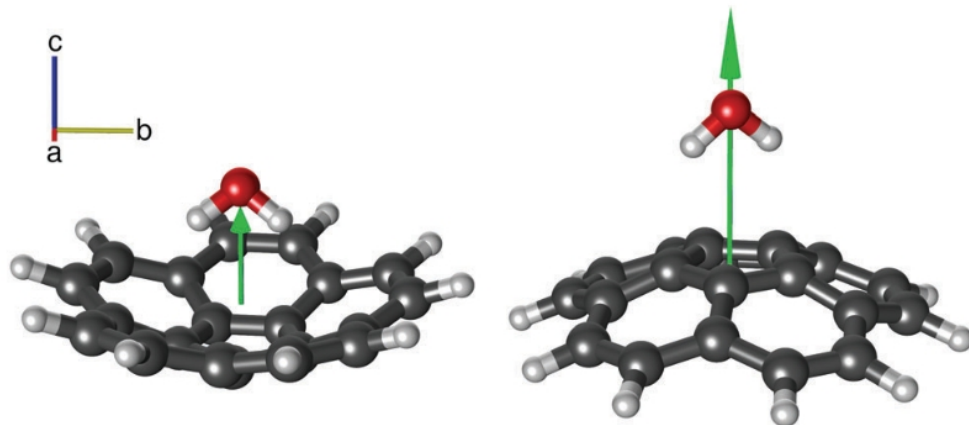
Physical Chemistry Chemical Physics
rsc.li/pccp



ISSN 1463-9076

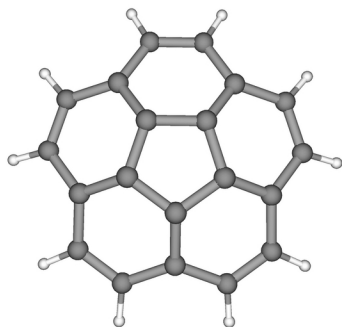


PAPER
Zbigniew Kisiel, Melanie Schnell et al.
Corannulene and its complex with water: a tiny cup of water

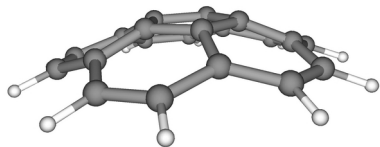


Циркулены

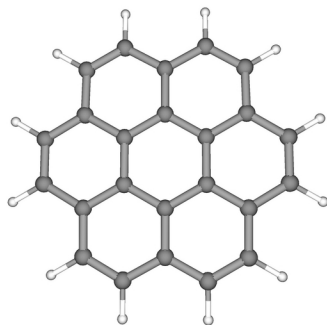
[5]циркулен
Коранулен (C_{5v})



Выгнут

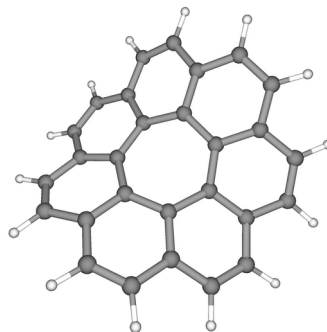


[6]циркулен
Коронен (D_{6h})

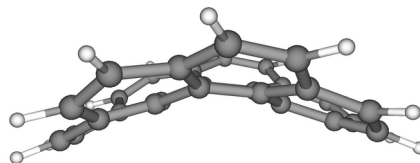


Плоский

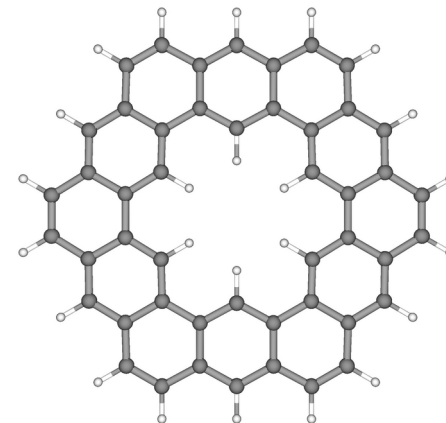
[7]циркулен (C_s)



Выгнут (седло)

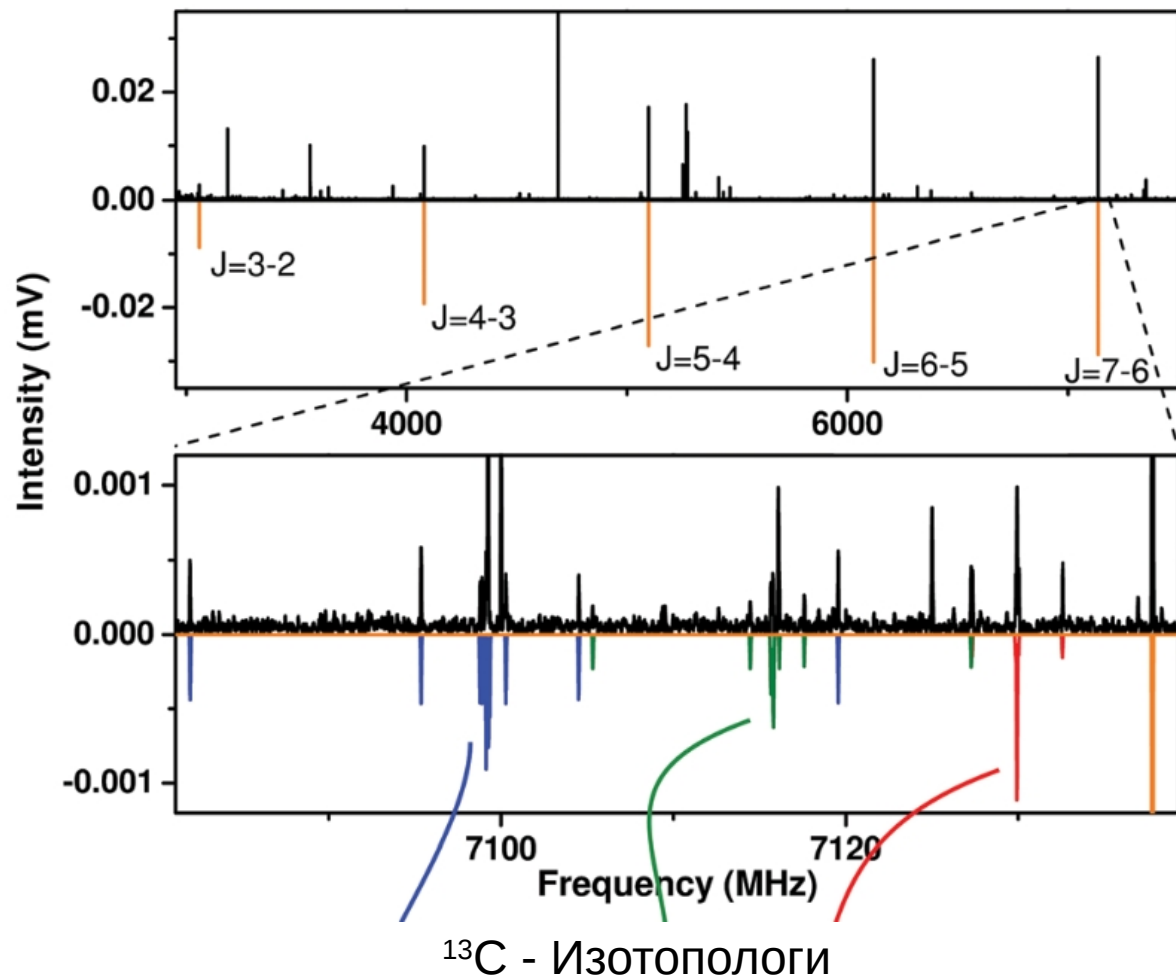
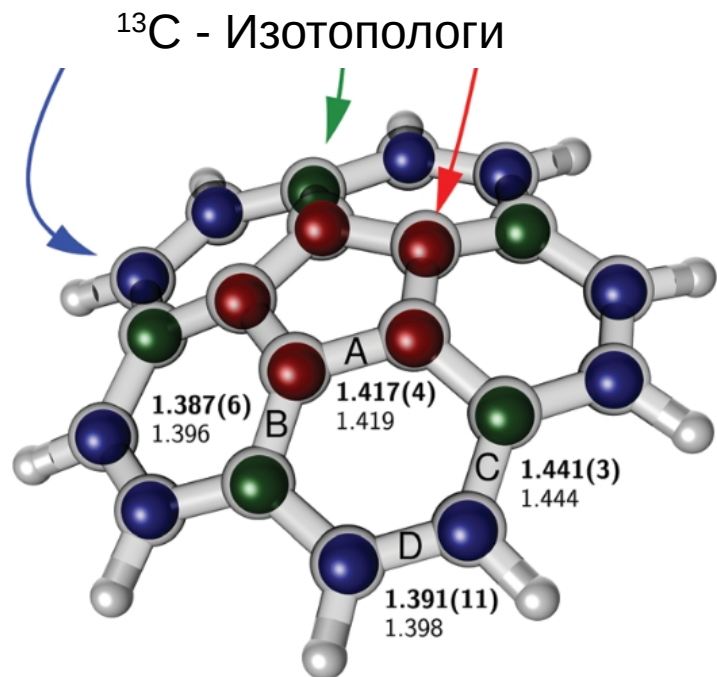


[12]циркулен
Кекулен (D_{6h})

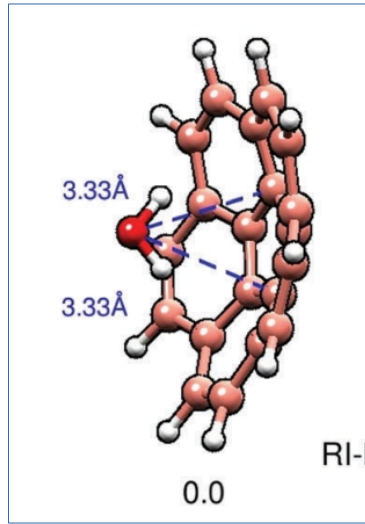


Плоский

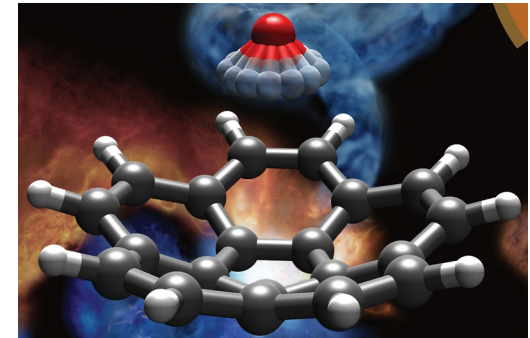
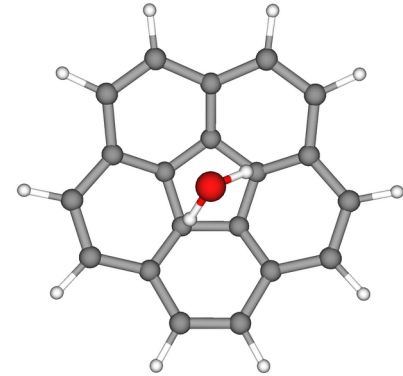
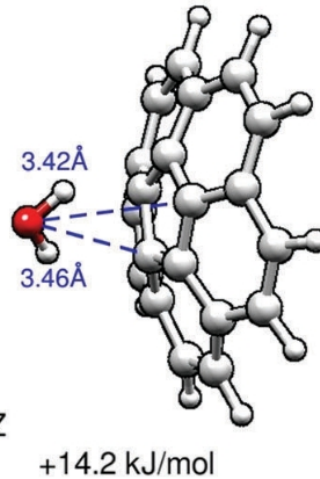
Коранулен, МВ спектр



Комплекс коранулен-вода



RI-MP2/aug-cc-pVTZ



В равновесной точке - асимметричный волчок,
однако спектр соответствует симметричному волчку!
(Характеристическое время метода!)

$$B = 455 \text{ МГц} \rightarrow t = 1 \text{ нс} (10^{-9} \text{ сек})$$

$$\nu(\text{торс.}) = 100 \text{ см}^{-1} = 3 \times 10^6 \text{ МГц} \rightarrow t = 0.3 \text{ пс} (0.3 \times 10^{-12} \text{ сек})$$

(См. анимацию из МД @ $T = 10 \text{ К}$)

Источники материалов и литература

- Ю. А. Пентин, Л. В. Вилков, *Физические методы исследования в химии*, Москва, МИР, 2003.
- D. W. H. Rankin, N. W. Mitzel, C. A. Morrison, *Structural Methods in Molecular Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, 2013.
- J.-U. Grabow, W. Caminati, “*Chapter 14 - Microwave Spectroscopy: Experimental Techniques*”. In: J. Laane, editor. *Frontiers of Molecular Spectroscopy*. Elsevier, Amsterdam, 2009. Pp. 383–454.
- W. Caminati, J.-U. Grabow, “*Chapter 15 - Microwave Spectroscopy: Molecular Systems*”. In: J. Laane, editor. *Frontiers of Molecular Spectroscopy*. Elsevier, Amsterdam, 2009. Pp. 455–552.
- W. Gordy, R. L. Cook, *Microwave Molecular Spectra*, Wiley, New York, 1984.

Дополнительные материалы

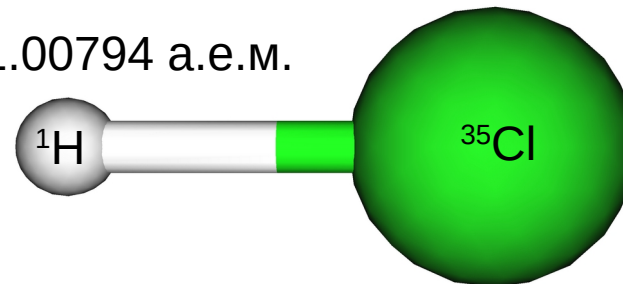
Простейший структурный анализ

Пример: HCl

$m = 34.96885$ а.е.м.

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I} \quad I = \mu r^2$$

$m = 1.00794$ а.е.м.



$$B = 10.440254 \pm 0.000010 \text{ см}^{-1}$$
$$= 1044.0254 \text{ м}^{-1}$$

Rank et al., *J. Opt. Soc. Am.*, 52 (1962) 1.

$$h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$$

$$\pi = 3.14159$$

$$c = 299792458 \text{ м/с}$$

$$\mu = (m_1 * m_2) / (m_1 + m_2) = 0.9797 \text{ (а.е.м.)} * 1.660539 \times 10^{-27} = 1.626832 \times 10^{-27} \text{ кг}$$

$$I = h / (8 * \pi^2 * c * B) = 2.681237 \times 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$$

$$r = (I / \mu)^{1/2} = (2.681237 \times 10^{-47} / 1.626832 \times 10^{-27})^{1/2} = (1.648134 \times 10^{-20})^{1/2} = 1.283 \times 10^{-10} \text{ м} = 1.283 \text{ \AA}$$

Структура? r_0 и r_e

Для $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$

$$B = 10.440254 \text{ cm}^{-1} \rightarrow r = 1.283 \text{ \AA}$$

Однако, из очень надежных расчетов: $r_e = 1.274 \text{ \AA}$ [ae-CCSDTQ/cc-pwCV5Z]

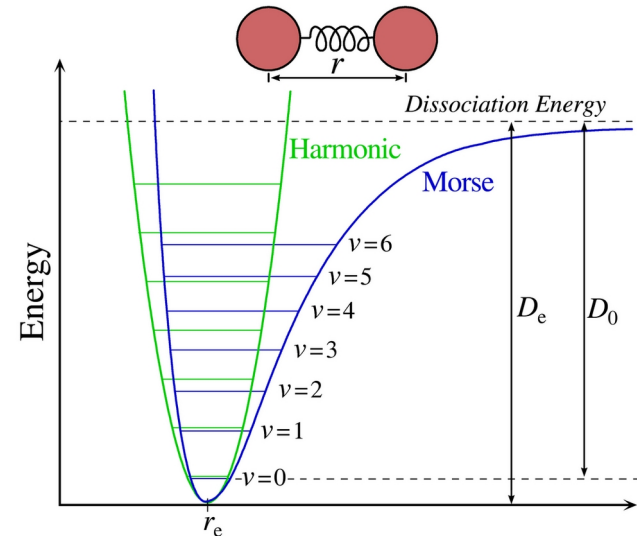
Гармонич. — Ангарм. приближение

↓

r_e — r_0

↓

B_e — B_0



Типы геометрических структур

- Равновесная структура r_e
- Эффективная структура для $\nu = 0$ r_0 (r_1 для $\nu = 1$ и т.д.)
- Замещенная структура r_s
- Массо-зависимая структура r_m
- (+ еще из дифракционных методов)

Эффективная спектроскопия r_0

МНК:

$$\chi^2 = \sum (I_i^{\text{calc}} - I_i^{\text{exp}})^2 \rightarrow \min$$

или

$$\chi^2 = \sum (B_i^{\text{calc}} - B_i^{\text{exp}})^2 \rightarrow \min$$

Для двухатомных молекул строго:

$$r_0 > r_e$$

(Часто для многоатомных)

SO₂

$r(\text{S-O})$ $\alpha(\text{O-S-O})$

$r_e = 1.4308 \text{ \AA}$ $119^\circ 19'$

$r_0 = 1.4336 \text{ \AA}$ $119^\circ 25'$

Morino et al.

J. Mol. Spectrosc. **1964**, 13, 95

FCP

$r(\text{F-C})$ $r(\text{C-P})$

$r_e (\text{\AA})$ 1.2759(4) 1.5445(2)

$r_0 (\text{\AA})$ 1.28456 1.54097

Bizzocchi, Degli Esposti, Puzzarini

Mol. Phys. **2006**, 104, 2627

Сверхтонкая структура

Вращ. Гамильтониан

$$\hat{H}_{\text{rot}} = \hat{H}_J + \hat{H}_Q + \hat{H}_{\text{SR}} + \hat{H}_{\text{SS}}$$

Спин-спиновое взаимодействие

$$\sum_{K>L} I_K D_{KL} I_L$$

$$A J_A^2 + B J_B^2 + C J_C^2$$

Вращат. постоянные

Спин-вращат. взаимодействие

$$\sum_K I_K C_K J$$

$$I + J = F$$

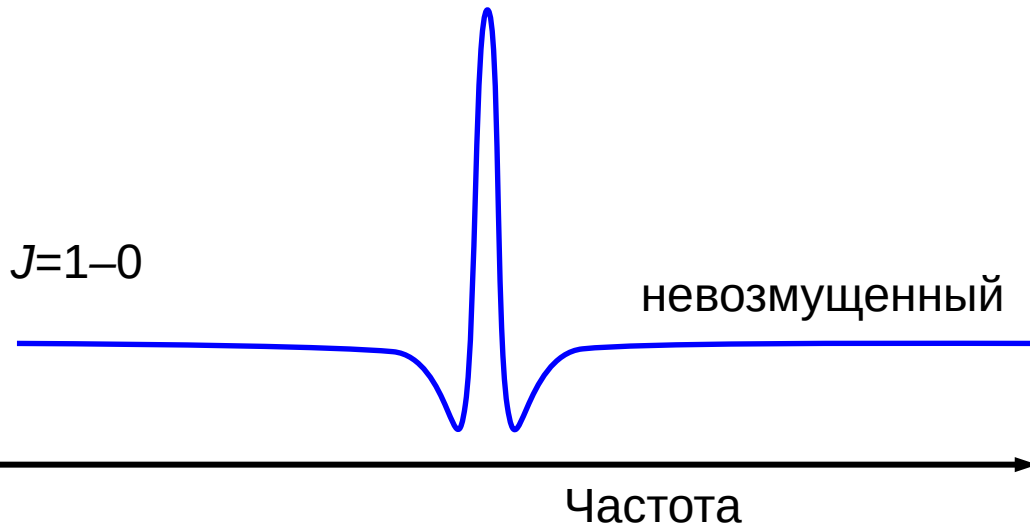
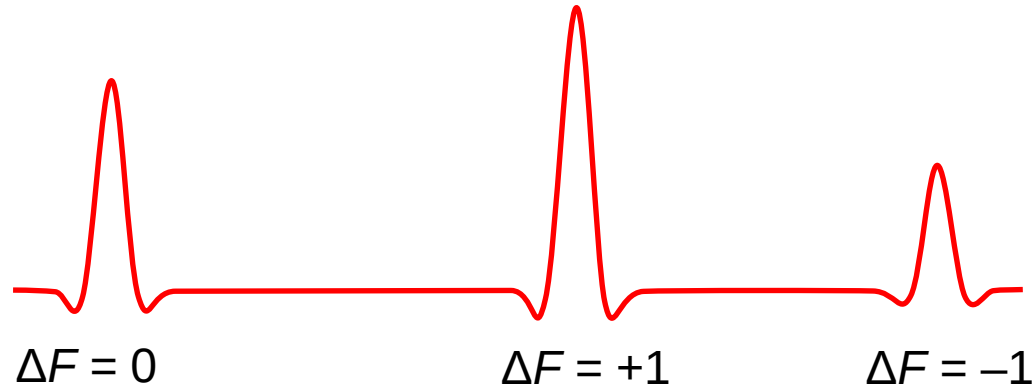
Взаимодействие с ядерными квадрупольями

Правила отбора:

$$\Delta F = 0; \pm 1$$

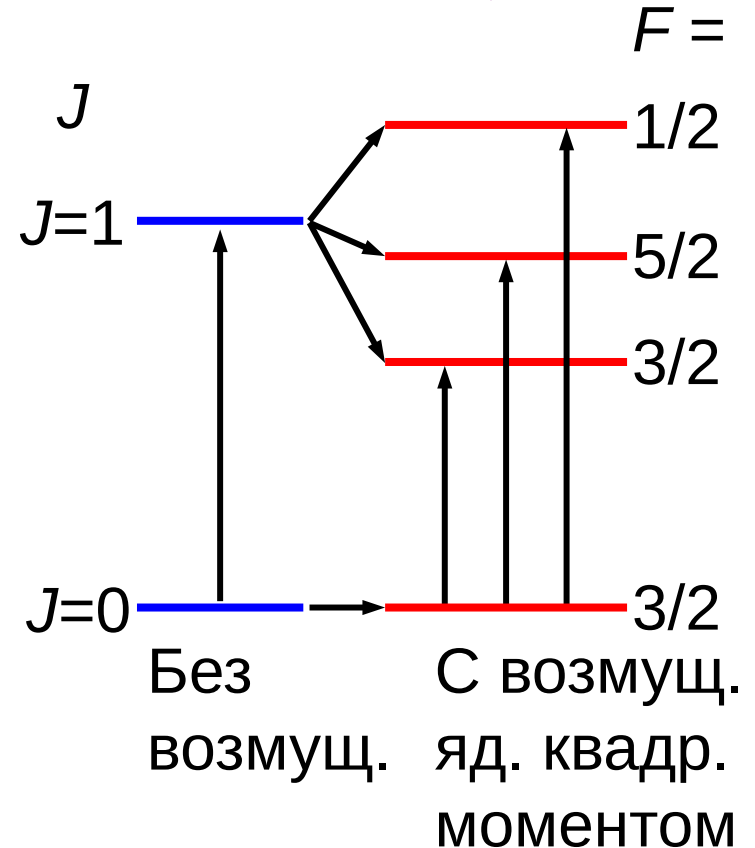
$$\frac{1}{2} \sum_K \frac{-eQ_K q_J^K}{2I_K (2I_K - 1) J (2J - 1)} [3(I \cdot J)^2 + \frac{3}{2}(I \cdot J) - I^2 J^2]$$

Взаимодействие с ядерным квадр. моментом



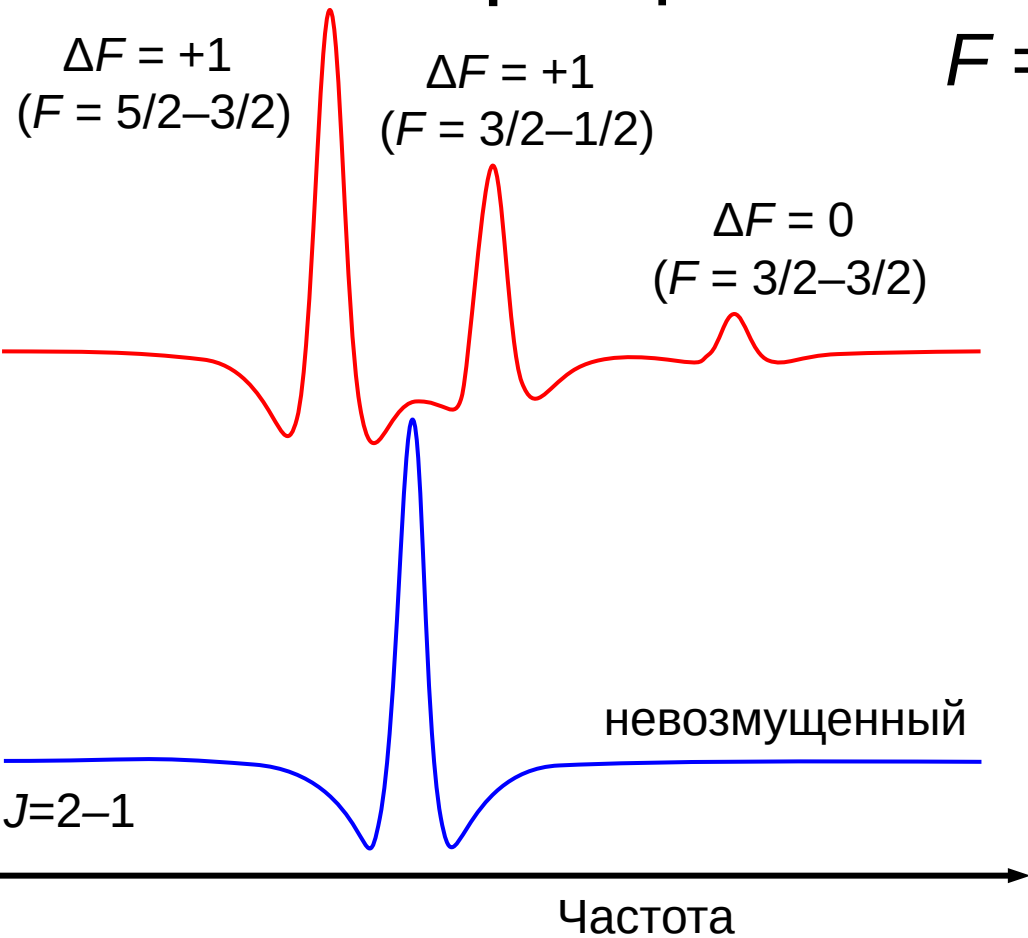
$$F = J+I, J+I-1, \dots, |J-I|$$

\xrightarrow{E}



$$[I_K \geq 1] \quad I_K = 3/2; \quad eQq < 0$$

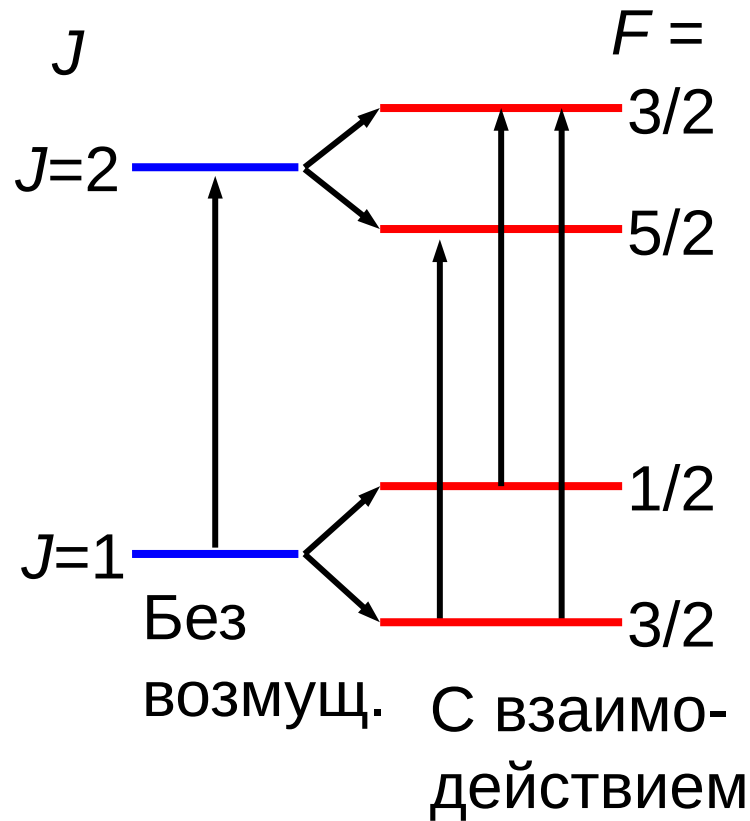
Спин-вращательное взаимодействие



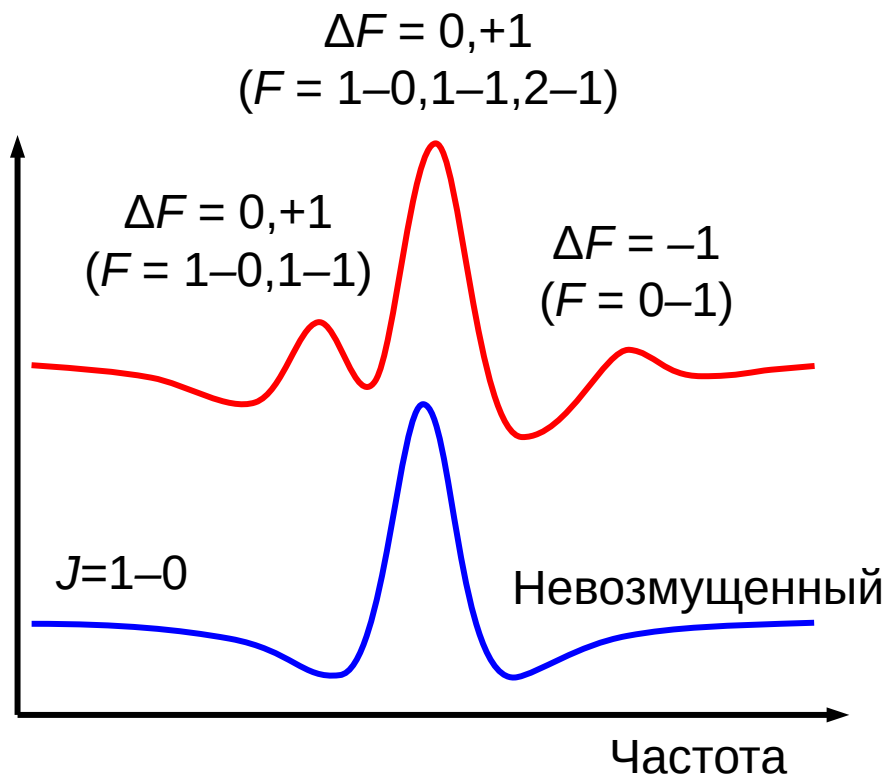
$$[I_K \geq 1/2] \quad I_K = 1/2; \quad C < 0$$

$$F = J+I, J+I-1, \dots, |J-I|$$

\xrightarrow{E}



Прямое спин-спиновое взаимодействие



$I_K = 1/2$ и $I_L = 1/2$

