

ЛЕКЦІЯ №4. ОБЕРТАЛЬНА СПЕКТРОСКОПІЯ

Визначення будови молекул є головним завданням фізичних методів дослідження. Більшість фізичних та хімічних властивостей речовини безпосередньо пов'язані з будовою її молекул. Особливої уваги заслуговують характеристики речовини у "вільному" стані, коли міжмолекулярна взаємодія зведена до мінімуму. Для з'ясування геометрії "вільних" молекул речовину досліджують у газоподібному стані при дуже низькому тиску. В багатьох випадках будова молекул за таких умов суттєво відрізняється від такої у конденсованому стані. Як приклад можна згадати сполуку PCl_5 , вільні молекули якої мають форму тригональної біпіраміди, а кристали пентахлориду фосфору містять іони PCl_4^+ (тетраедр) та PCl_6^- (октаедр).

Обертальна спектроскопія займає чільне місце серед методів дослідження будови саме "вільних" молекул, адже дає змогу з високою точністю визначати довжини хімічних зв'язків та валентні кути. В літературі можна зустріти інші назви методу – *радіоспектроскопія газів* та *мікрохвильова спектроскопія*, оскільки він ґрунтується на взаємодії досліджуваної речовини з електромагнітним випромінюванням мікрохвильового (радіочастотного) діапазону. Обертальна спектроскопія зародилась у 40-х роках ХХ ст., коли винайшли джерела радіохвиль з частотою 10-40 ГГц. Саме у цій ділянці частот спостерігаються чисто обертальні переходи у молекулах.

3.1. Обертальна енергія молекули

Обертальна енергія E_{rot} (від англ. *rotation* – обертання) зумовлена обертанням молекули навколо власної осі. Цю енергію виділяють з повної енергії молекули на основі *наближення Борна-Опенгеймера* та розділення коливальних і обертальних рухів, у відповідності з яким повна хвильова функція молекули є добутком хвильових функцій електронного, коливального і обертального станів:

$$\Psi = \Psi_e \Psi_v \Psi_{rot},$$

а повна енергія – сумі відповідних складників:

$$E = E_e + E_v + E_{rot}.$$

Обертальна енергія – це частина кінетичної енергії молекули. Довільний обертальний рух можна розкласти на три складові – обертання відносно трьох осей координат (x , y і z), перетин яких (початок координат) співпадає з центром маси молекули. Отже до обертального руху можна віднести три ступені вільності, на кожен з яких припадає однакова частина обертальної енергії молекули.

Для лінійних молекул обертання навколо власної осі (C_∞) має дуже низьке значення обертальної енергії. Ним здебільшого нехтують і вважають, що такі молекули мають лише два ступені вільності обертального руху (рис. 3.1).

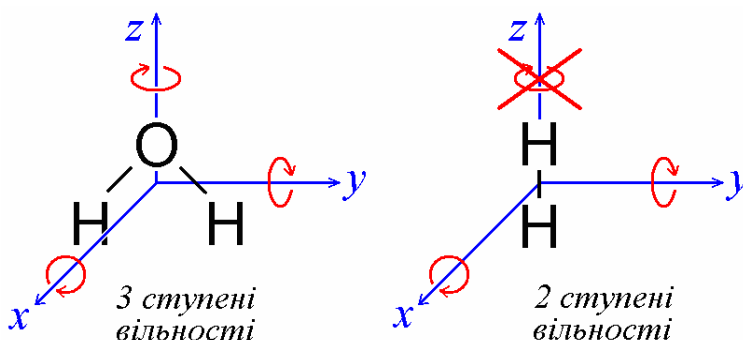


Рис. 3.1. Обертальні ступені вільності нелінійних та лінійних молекул

Для кількісного трактування обертальної енергії молекули в хорошому наближенні придатна модель *жорсткого ротатора*. Розглянемо цю модель на прикладі двохатомної молекули (рис. 3.2).

i

Модель двохатомної молекули як *жорсткого ротатора* – це дві точкові маси (атоми), що з'єднані жорстким стержнем (хімічним зв'язком). Під "жорстким" розуміють з'єднання, що не може видовжуватись чи стискатись і, відповідно, забезпечує сталу віддаль між атомами під час обертання.

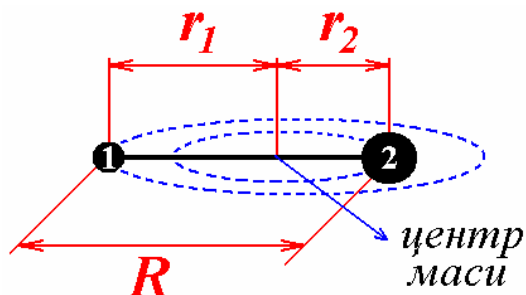


Рис. 3.2. Модель жорсткого ротатора (пунктирними лініями показано траєкторії руху кульок)

Момент інерції атомів залежить від їхньої маси та радіусу обертання:

$$I_i = m_i r_i^2 .$$

Якщо обертання ротатора відбувається з частотою ν_{rot} , то кутова швидкість атомів становить

$$\omega_{rot} = 2\pi\nu_{rot} ,$$

а лінійна швидкість дорівнює

$$v_i = r_i \omega_{rot} .$$

Кінетична енергія атомів залежить від їхньої маси та лінійної швидкості:

$$E_i = \frac{m_i v_i^2}{2} = \frac{m_i r_i^2 \omega_{rot}^2}{2} = \frac{I \omega_{rot}^2}{2} .$$

Момент інерції жорсткого ротатора дорівнює сумі моментів інерції атомів:

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 .$$

За визначенням *центру маси* справджується рівність:

$$m_1 r_1 = m_2 r_2 .$$

Враховуючи, що міжатомна віддаль дорівнює $r_1 + r_2$, величину моменту інерції можна виразити через R та *приведену масу* молекули:

$$r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} R \quad \text{і} \quad r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} R .$$

Підставляючи ці рівняння у вираз для моменту інерції одержуємо:

$$\begin{aligned} I_{rot} &= m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = m_1 \frac{m_2^2}{(m_1 + m_2)^2} R^2 + m_2 \frac{m_1^2}{(m_1 + m_2)^2} R^2 = \\ &= \frac{m_1 m_2 (m_2 + m_1)}{(m_1 + m_2)^2} R^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} R^2 = \mu R^2 , \end{aligned}$$

де $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ – приведена маса молекули.

Отже, кінетична енергія обертання двохатомної молекули в наближенні жорсткого ротатора залежить від міжатомної віддалі, швидкості обертання та приведеної маси:

$$E_{rot} = \frac{I w_{rot}^2}{2} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \cdot \frac{R^2 w_{rot}^2}{2}.$$

Кінетична енергія макроротатора може змінюватись неперервно, тобто не є квантованою. Молекули ж є квантовими об'єктами, тому їхня оберտальна енергія може набувати лише певних (дискретних) значень – ця величина квантується.

Розв'язок рівняння Шредінгера для двоатомної молекули показує, що її момент імпульсу ($I w_{rot}$) квантується:

$$I w_{rot} = \sqrt{J(J+1)} \hbar = \sqrt{J(J+1)} \frac{h}{2\pi},$$

де J – оберտальне квантове число, яке може приймати цілі значення (0, 1, 2 і т. д.). Підставляючи рівняння для моменту імпульсу у вираз для оберտальної енергії, одержуємо:

$$E_{rot} = \frac{I w^2}{2} = \frac{I^2 w^2}{2I} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1).$$

Отже зміна оберտальної енергії внаслідок зростання J (оберտального рівня) відбувається стрибкоподібно (табл. 3.1).

Вираз $\hbar^2/2I$ є характеристичним, бо залежить лише від природи ротатора (молекули). Він називається *оберտальною сталою* B' :

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = B' J(J+1).$$

При зростанні оберտального квантового числа різниця енергій між сусідніми рівнями збільшується, причому приріст цієї величини є сталим і дорівнює $2B'$:

$$\Delta E_{rot} = B'(J+1)(J+2) - B' J(J+1) = 2B'(J+1).$$

Значення енергії обертальних рівнів двохатомної молекули

J	Обертальна енергія	Різниця енергій між сусідніми рівнями
0	$E_{rot} = 0$	
1	$E_{rot} = 2 \frac{\hbar^2}{2I}$	$\Delta E_{10} = 2 \frac{\hbar^2}{2I} = 2B'$
2	$E_{rot} = 6 \frac{\hbar^2}{2I}$	$\Delta E_{21} = 4 \frac{\hbar^2}{2I} = 4B'$
3	$E_{rot} = 12 \frac{\hbar^2}{2I}$	$\Delta E_{32} = 6 \frac{\hbar^2}{2I} = 6B'$

Величину обертальної сталої можна виражати в різних одиницях – Дж, Гц чи см^{-1} . В залежності від вибраних одиниць її позначають по-різному: B' (Дж), B (Гц), \bar{B} (см^{-1}):



$$B' = \frac{\hbar^2}{2I} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} \quad (\text{Дж}), \quad B = \frac{B'(\text{Дж})}{h(\text{Дж} \cdot \text{с})} = \frac{h}{8\pi^2 I} \quad (\text{с}^{-1}, \text{Гц}),$$

$$\bar{B} = \frac{B'(\text{Дж})}{h(\text{Дж} \cdot \text{с}) \cdot c(\text{см} \cdot \text{с}^{-1})} = \frac{h}{8\pi^2 c I} \quad (\text{см}^{-1}).$$

Як наслідок в обертальному спектрі сусідні смуги розташовані на однаковій віддалі між собою, що чисельно дорівнює $2B$ (рис. 3.3).

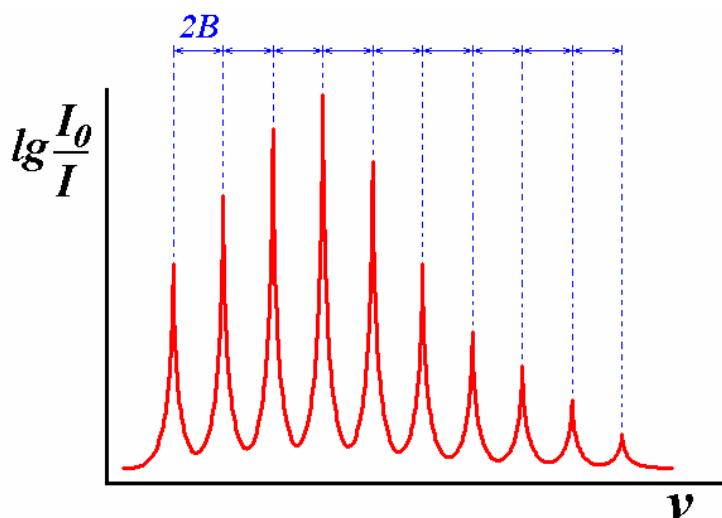


Рис. 3.3. Обертальний спектр

Отже зі спектру можна дуже точно визначити обертальну сталу із середнього значення віддалі між сусідніми смугами і за одержаним значенням B розрахувати момент інерції та міжатомну віддаль. Розглянемо приклади таких розрахунків для двохатомних молекул.

Завдання. Розрахуйте міжатомну віддаль (нм) у молекулі CO за положенням смуг (см^{-1}) в обертальному спектрі:

$$\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 1} = 3,84; \tilde{\nu}_{1 \rightarrow 2} = 7,68; \tilde{\nu}_{2 \rightarrow 3} = 11,51; \tilde{\nu}_{3 \rightarrow 4} = 15,35.$$

Розв'язок. Спершу розрахуємо усереднене значення обертальної сталої (в см^{-1}), беручи до уваги всі 4 смуги:

$$\bar{B} = \frac{\frac{3.84}{2} + \frac{7.68}{4} + \frac{11.51}{6} + \frac{15.35}{8}}{4} = 1.919 \text{ см}^{-1}.$$

Оскільки $\bar{B} = \frac{h}{8\pi^2 c I}$, то з обертальної сталої можна розрахувати момент інерції молекули:

$$I = \frac{h}{8\pi^2 c \bar{B}} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34}}{8 \cdot 3,14^2 \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 1,919 \cdot 10^2} = 1,45 \cdot 10^{-46} \text{ кг} \cdot \text{м}^2.$$

Враховуючи зв'язок моменту інерції з міжатомною віддаллю розрахуємо R :

$$I = \mu R^2, \quad \text{де} \quad \mu = \frac{m_C m_O}{m_C + m_O} = \frac{\frac{0.012}{N_A} \cdot \frac{0.016}{N_A}}{\frac{0.028}{N_A}} = 1,14 \cdot 10^{-26} \text{ кг},$$

$$R = \sqrt{\frac{I}{\mu}} = \sqrt{\frac{1.45 \cdot 10^{-46}}{1.14 \cdot 10^{-26}}} = 1,13 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,113 \text{ нм}.$$

Зверніть увагу – маси атомів виражають у кг на один атом, тому відповідні молярні маси поділено на число Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$).

Строго кажучи, момент інерції і, відповідно, положення смуг в обертальному спектрі молекул однієї і тієї ж речовини дещо залежить від її ізотопного складу. Наприклад, момент інерції молекули $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ дорівнює $1,45 \cdot 10^{-46}$, а $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ – $1,51 \cdot 10^{-46}$ кг·м 2 . Висока точність, з якою експериментально вимірюють частоти обертальних переходів, дозволяє визначати відношення мас різних ізотопів елемента.

3.2. Правила відбору та інтенсивність смуг в обертальних спектрах

Положення смуг в обертальному спектрі (рис. 3.3) залежить від обертальної сталої молекул досліджуваної речовини, яка в свою чергу визначається їхнім моментом інерції. Від чого залежить інтенсивність смуг? У всіх спектральних методах інтенсивність смуг залежить від двох основних факторів – *ймовірності відповідного переходу* та *заселеності рівня*, з якого відбувається перехід.

Ймовірність переходів якісно описують за допомогою *правил відбору*, які визначають, за яких умов перехід є *дозволеним* чи *забороненим*. Дозволені переходи мають високу ймовірність, а заборонені – низьку. Основні правила відбору для обертальних переходів:

1. Дозволеними є переходи між обертальними рівнями молекули, різниця енергій яких дорівнює енергії кванта електромагнітного випромінювання:

$$\Delta E_{rot} = h\nu.$$

Отже, чим ближчими є значення ΔE_{rot} та $h\nu$ тим вищою є ймовірність поглинання молекулою такого кванта та її переходу у вищий обертальний стан. Це правило часто називають *загальним правилом відбору*, оскільки воно стосується усіх спектральних методів.

2. Активними в обертальному спектрі є лише молекули з постійним *дипольним моментом* (μ). Речовини з неполярними молекулами ($\mu=0$) не можуть збільшувати свою обертальну енергію за рахунок поглинання мікрохвильового випромінювання.



Обертальні переходи відбуваються внаслідок взаємодії молекули з електричною компонентою електромагнітного випромінювання. Згідно класичної електродинаміки така взаємодія є можливою лише у випадку, якщо обертання молекули породжує пульсуюче електричне поле. Обертання неполярних молекул не супроводжується такими пульсаціями. Це не означає, що такі молекули не обертаються. Просто їхнє обертання зумовлене іншими причинами, зокрема є наслідком взаємних зіткнень між молекулами, коли частина трансляційної енергії перетворюється у ротаційну (обертальну).

3. Дозволені лише переходи, для яких обертальне квантове число змінюється на 1: $\Delta J = \pm 1$ (+1 для абсорбційних і -1 для емісій-

них переходів). Інакше кажучи це переходи між сусідніми обертальними рівнями. Це правило називають *квантовим правилом відбору*, оскільки воно є наслідком розв'язку рівняння Шредінгера для обертальних станів молекули.



Потрібно розуміти, що правила відбору не є абсолютно строгими. Заборонений перехід насправді може відбуватись, однак його ймовірність є значно нижчою у порівнянні з ймовірністю дозволених переходів. Внаслідок нижчої ймовірності заборонених переходів їхні смуги (чи лінії) у спектрі є малоінтенсивними.

Іншим фактором, що визначає інтенсивність смуг в спектрі, є заселеність обертальних рівнів молекули. Як відомо (див. розділ 1) заселеність енергетичних рівнів визначається розподілом Больцмана. В основному (незбудженому) стані обертальна енергія дорівнює нулю, оскільки $J = 0$. Якщо в цьому стані перебуває N_0 молекул, то в будь-якому збудженому стані число молекул визначається рівнянням:

$$\frac{N_J}{N_0} = \exp\left(-\frac{E_J}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{B' J(J+1)}{kT}\right). \quad (3.1)$$

Однак, це не єдиний фактор, який визначає заселеність обертальних рівнів. Потрібно ще враховувати *ступінь виродження* обертальних станів.



Під *ступенем виродження* розуміють число можливих станів квантової системи (наприклад молекули), яким відповідає однакове значення енергії.

Загалом, чим більшим є значення J (вищий обертальний рівень), тим більшим є ступінь виродження обертального стану молекули, який чисельно дорівнює $2J+1$. Заселеність вироджених станів є вищою в порівнянні з такою для невироджених станів, оскільки на кожен ступінь виродження припадає певне число молекул згідно розподілу Больцмана:

$$\frac{N_J}{N_0} = (2J+1) \exp\left(-\frac{E_J}{kT}\right) = (2J+1) \exp\left(-\frac{B' J(J+1)}{kT}\right). \quad (3.2)$$

Однак, при збільшенні J зростає обертальна енергія, що зменшує заселеність рівня згідно (3.1). Сукупний вплив цих чинників зумовлює те, що розподіл заселеності виражається кривою з

максимумом, який відповідає найбільш ймовірному оберտальному стану молекул (рис. 3.4).

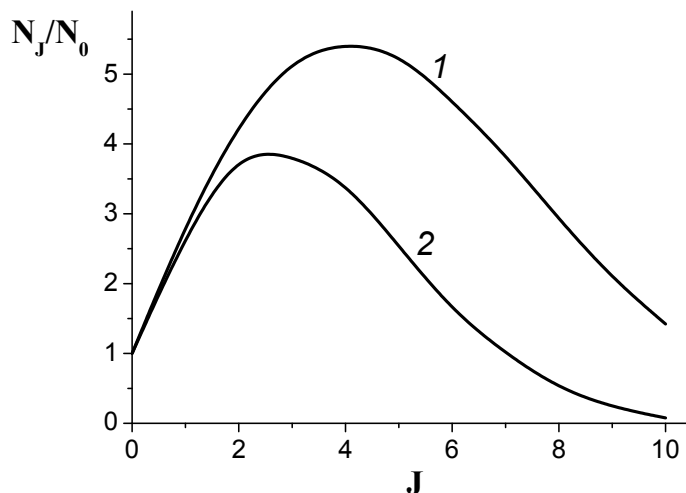


Рис. 3.4. Залежність відносної заселеності оберտальних рівнів двоатомних молекул від J при $T = 300$ К, $\bar{B} = 5$ см⁻¹ (1) та 10 см⁻¹ (2)

Завдання. Розрахуйте відносну заселеність перших п'яти збуджених оберտальних рівнів двоатомної молекули при 298 К з врахуванням ступеня виродження, якщо оберտальна стала дорівнює 6 см⁻¹.

Розв'язок. Для розрахунку використовуємо формулу (3.2) послідовно підставляючи значення J від 1 до 5:

$$\frac{N_1}{N_0} = 3 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) = 3 \exp\left(-\frac{\bar{B}ch \cdot 2}{kT}\right) = 2,83.$$

$$\frac{N_2}{N_0} = 5 \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) = 5 \exp\left(-\frac{\bar{B}ch \cdot 6}{kT}\right) = 4,20;$$

$$\frac{N_3}{N_0} = 7 \exp\left(-\frac{E_3}{kT}\right) = 7 \exp\left(-\frac{\bar{B}ch \cdot 12}{kT}\right) = 4,94;$$

$$\frac{N_4}{N_0} = 9 \exp\left(-\frac{E_4}{kT}\right) = 9 \exp\left(-\frac{\bar{B}ch \cdot 20}{kT}\right) = 5,04;$$

$$\frac{N_5}{N_0} = 11 \exp\left(-\frac{E_5}{kT}\right) = 11 \exp\left(-\frac{\bar{B}ch \cdot 30}{kT}\right) = 4,61.$$



Розподіл заселеностей обертальних рівнів залежить від температури системи. З рис. 3.5 видно, що значення обертальної енергії молекул на нижчих рівнях за кімнатної температури здебільшого менші за величину kT . Наприклад, для NO лише рівень з $J = 11$ є вищим за kT , а для HCl – рівень з $J = 4$. Обертальні енергетичні рівні молекули HCl більш віддалені один від одного у порівнянні з такими для молекули NO (причиною є те, що момент інерції HCl є меншим, а оберտальна стала, відповідно, більшою).

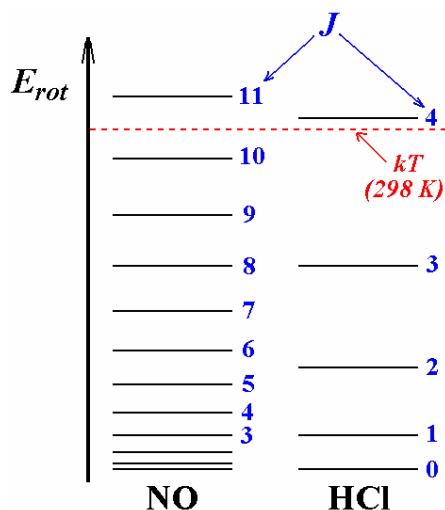


Рис. 3.5. Обертальні енергетичні рівні молекул NO і HCl

Величина kT визначає середнє значення кінетичної енергії, що припадає на одну молекулу. Оскільки оберտальна енергія є складовою кінетичної енергії молекул, то навіть за звичайних умов більшість молекул речовини перебувають на збуджених обертальних рівнях. Найбільш ймовірний обертальний стан (рівень), якому відповідає максимальна заселеність, залежить від температури:

$$J = \sqrt{\frac{kT}{2B'}} - \frac{1}{2}. \quad (3.3)$$

З цього рівняння видно, що при зростанні температури положення максимуму на кривій розподілу заселеності зсуватиметься у бік вищих значень J (рис. 3.6).

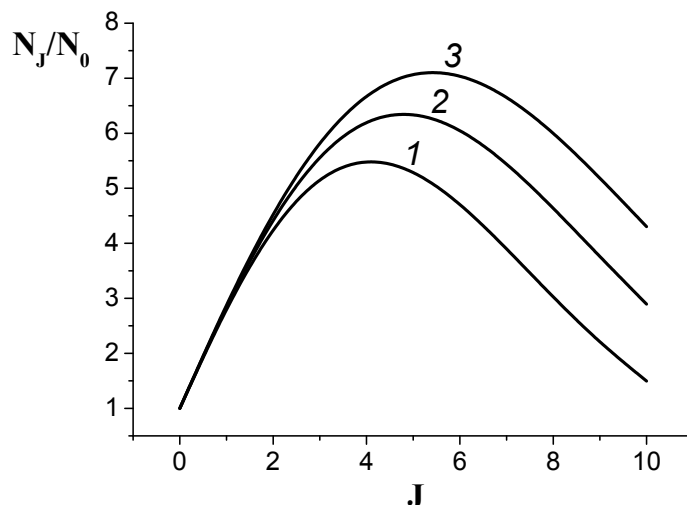


Рис. 3.6. Залежність відносної заселеності обертальних рівнів двоатомних молекул від J при $\bar{B} = 5 \text{ cm}^{-1}$ $T = 300 \text{ K}$ (1), 400 K (2), 500 K (3)

Завдання. Який обертальний рівень двоатомної молекули при 350 K має найбільшу відносну заселеність з врахуванням ступеня виродження, якщо обертальна стала дорівнює 10 cm^{-1} .



Розв'язок. Для розрахунку використовуємо формулу (3.3):

$$J = \sqrt{\frac{kT}{2B'}} - \frac{1}{2} = \sqrt{\frac{kT}{2Bch}} - \frac{1}{2} = 2,98 \approx 3.$$

Оскільки ймовірності обертальних переходів між сусідніми рівнями ($J \rightarrow J+1$) є практично однаковими і не залежать від J , то відносна інтенсивність смуг в основному визначається заселеністю відповідних рівнів. Це дозволяє експериментально визначати розподіл заселеності за інтенсивностями відповідних смуг в обертальному спектрі.



Характеристичність порядку заселеностей обертальних рівнів, яка відзеркалюється у відношенні інтенсивностей смуг, дає змогу вимірювати температури таких віддалених об'єктів, як атмосфери планет, космічних міжзіркових газів тощо. Спостерігаючи за мікрохвильовим випромінюванням космічних газів і порівнюючи інтенсивності смуг (наприклад в спектрі аміака) можна оцінити температуру міжзіркового простору. Також саме завдяки методу мікрохвильової спектроскопії вчені виявили у космічному просторі прості стабільні молекули (аміака, води, формальдегіду та ін.).

3.3. Молекула – нежорсткий ротатор

Реальні молекули не зовсім точно описуються класичною моделлю жорсткого ротатора. Хімічні зв'язки характеризуються певною "пружністю" і не здатні утримувати атоми на фіксованій відстані один від одного. Зазначимо два важливі наслідки такої особливості хімічних зв'язків:

1. Молекули, як квантові системи, навіть в основному (незбудженому) стані мають коливальну енергію (див. розділ 4), що проявляється в неперервному коливальному русі атомів, під час якого хімічні зв'язки почергово стискаються і розтягуються. Отже, міжатомна віддаль R і, відповідно, момент інерції та оберտальна стала не мають фіксованих значень, а періодично змінюються в часі. Значення міжатомних віддалей, які визначають експериментально з обертальних спектрів, фактично є *ефективними* (усередненими в часі) характеристиками молекули у *рівноважному стані*.



Під *рівноважним* розуміють стан квантової системи з мінімальним значенням потенціальної енергії. Під час коливань атомів у молекулі потенціальна енергія є найбільшою у крайніх фазах коливального руху – при максимально видовженому чи максимально стиснутому хімічному зв'язку. Мінімальне ж значення потенціальної енергії відповідає рівноважній конфігурації молекули, коли сумарна сила, що діє на кожен атом, дорівнює нулю.

2. Обертання молекули виводить її з рівноважного стану і частково деформує (змінює геометричну будову) внаслідок виникнення додаткових сил, що діють на атоми.



За низьких значень обертальної енергії модель жорсткого ротатора задовільно описує реальні молекули і дає хорошу відповідність між розрахованим та знайденим експериментально моментом інерції. Однак було встановлено, що при збільшенні обертального квантового числа віддалі між сусідніми смугами у мікрохвильовому спектрі і ефективне значення B поступово зменшуються. Причиною є зростання міжатомної віддалі внаслідок дії на атоми відцентрової сили при обертанні молекули.

Для підвищення точності результатів досліджень, одержаних методом обертальної спектроскопії, потрібно враховувати коливання атомів та видовження хімічних зв'язків внаслідок обертання молекул.

Розглянемо двохатомну молекулу як нежорсткий ротатор у стані гармонічних коливань. Розв'язок рівняння Шредінгера для цієї системи приводить до такого виразу обертальної енергії:

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) - DJ^2(J+1)^2. \quad (3.4)$$

Другий компонент цього рівняння містить коефіцієнт D , який називають *константою відцентрового розтягування*:

$$D = \frac{\hbar^4}{2I^2 R^2 f}, \quad (3.5)$$

де f – силова стала хімічного зв'язку (див. розділ 4);

R – міжатомна віддаль;

I – момент інерції молекули.

З врахуванням "нежорсткості" ротатора різниця енергій двох сусідніх обертальних рівнів ($J \rightarrow J+1$) становить:

$$\Delta E_{rot} = 2B'(J+1) - 4D(J+1)^3. \quad (3.6)$$

Враховуючи діапазон можливих значень силової сталої для різних типів хімічних зв'язків можна показати, що вклад другого компонента рівняння (3.6) стає суттєвим лише за великих значень обертального квантового числа ($J > 10$). Спектр нежорсткого ротатора подібний на спектр жорсткого, за винятком того, що кожна наступна смуга дещо зсунута у напрямку менших частот. При цьому зсув частоти зростає пропорційно до $(J+1)^3$.

Величина константи відцентрового розтягування дає цінну інформацію про молекули досліджуваної речовини. Знаючи D можна однозначно визначити якому саме обертальному переходу ($J \rightarrow J+1$) відповідає кожна смуга в спектрі. Крім цього, за рівнянням (3.5) можна розрахувати силову сталу хімічного зв'язку та частоту коливань молекули.

3.4. Обертальні стани багатоатомних молекул

Обертання багатоатомних молекул може бути доволі складним, однак його можна розкласти на три незалежні компоненти – обертання навколо декартових осей, що проходять через центр маси молекули. Фактично таке представлення обертань ґрунтується на їх розладі на окремі обертальні ступені вільності молекули – R_x , R_y та R_z (позначення "R" від англ. терміну "rotation" – обертання). З таблиць характеристик точкових груп (див. додаток 1) можна навіть визначити тип симетрії цих ступенів вільності для кожної точкової групи.

Однак в багатьох випадках обертання молекул зручніше розкласти на інші компоненти (не R_x , R_y та R_z) – обертання навколо трьох взаємно перпендикулярних *головних осей інерції*, які позначають a , b і c . В такій системі координат для n -атомної молекули справджуються рівності:

$$\sum_1^n m_i a_i = \sum_1^n m_i b_i = \sum_1^n m_i c_i = \sum_1^n m_i b_i c_i = \sum_1^n m_i b_i a_i = \sum_1^n m_i a_i c_i = 0.$$

де m_i – маса i -го атома молекули;

a_i , b_i , c_i – координати i -го атома в системі головних осей інерції.

Кожному з цих обертань приписують свій момент інерції – I_a , I_b та I_c , які називають *головними моментами інерції*.

В залежності від співвідношення значень головних моментів інерції усі молекули поділяють на чотири групи. Фактично такий поділ ґрунтується на геометричній будові та симетрії молекул:

1. *Лінійні* молекули. Головна вісь інерції a проходить через хімічні зв'язки (власну вісь молекули), а дві інші (b , c) – перпендикулярні до a . Цілком зрозуміло, що моменти інерції I_b та I_c будуть однаковими, а компонента I_a дорівнюватиме нулю (рис. 3.7).

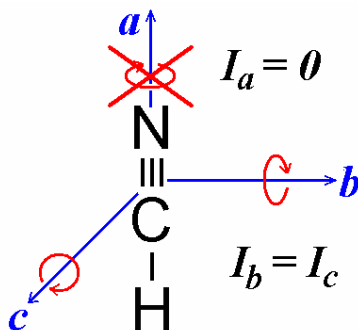


Рис. 3.7. Молекула HCN у системі координат головних осей інерції

Найпростіші двохатомні молекули, які ми розглянули у 3.2 також належать до цієї групи.

2. Молекули типу *симетричної дзиги*. Ця група об'єднує молекули, для яких також $I_b = I_c$, однак $I_a > 0$. Прикладом може бути хлорметан CH_3Cl (рис. 3.8).

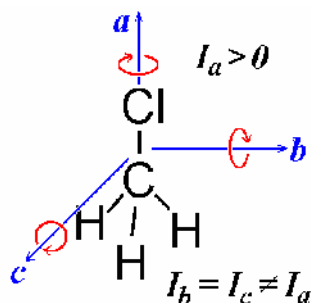


Рис. 3.8. Молекула CH_3Cl у системі координат головних осей інерції

Момент інерції I_a незначний в порівнянні з I_b та I_c , оскільки зумовлений в основному обертанням легких атомів Гідрогену, однак від більший від нуля.

Цю групу поділяють на дві підгрупи. Якщо $I_b = I_c > I_a$, то молекулу називають *втягнутою симетричною дзигою*. Молекула CH_3Cl належить саме до цього різновиду. Якщо ж справджується нерівність $I_b = I_c < I_a$, то молекулу називають *сплюснутою (плоскою) симетричною дзигою*. Як приклад можна навести плоску молекулу BCl_3 , для якої $2I_b = 2I_c = I_a$.

3. У молекул типу *сферичної дзиги* всі три головні моменти інерції є однаковими ($I_a = I_b = I_c$). До цього типу належать високосиметричні молекули, зокрема точкової групи T_d (рис. 3.9). У таких молекул дипольний момент відсутній, тому вони не дають оберतालних спектрів.

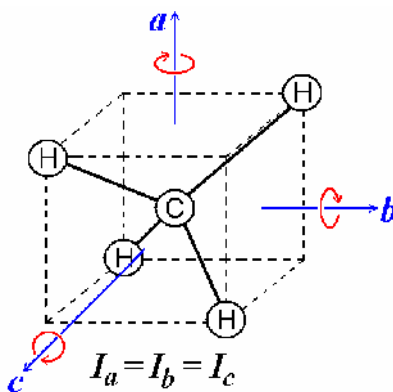


Рис. 3.9. Молекула CH_4 у системі координат головних осей інерції

4. Молекули типу *асиметричної дзиги*. Це найбільш поширений тип молекул, для яких справджується нерівність $I_a \neq I_b \neq I_c$.

3.4.1. Лінійні молекули

Момент інерції лінійних молекул щодо власної осі дорівнює нулю, а щодо інших головних осей інерції моменти інерції однакові, як це є для двохатомних молекул:

$$I_a = 0, I_b = I_c.$$

Тому, за обертальними спектрами такі молекули подібні до двохатомних, оскільки значення енергій їхніх обертальних рівнів з урахуванням "нежорсткості" хімічних зв'язків визначається рівнянням (3.4). Зазначимо основні характеристики обертальних спектрів лінійних молекул:

1. Оскільки моменти інерції I_b та I_c багатоатомних молекул значно більші, ніж у двохатомних, то їхні значення обертальної сталої значно менші, що зумовлює щільніше розташування смуг в обертальних спектрах. Якщо для двохатомних молекул значення \bar{B} приблизно дорівнює 10 см^{-1} , то для трьохатомних молекул – 1 см^{-1} і навіть менше.

2. Як і для двохатомних молекул необхідною умовою активності в обертальних спектрах є наявність дипольного моменту. Так, молекула OCS активна в мікрохвильовій ділянці, а неполярна молекула CO₂ – ні. Також потрібно зазначити, що ізотопне заміщення не призводить до появи дипольного моменту. Тому молекула C¹⁶O¹⁸O також неактивна в мікрохвильовій ділянці.

3. У нециклічній n -атомній молекулі є $n-1$ хімічних зв'язків, довжина яких визначає будову молекули. Однак, фактично багатоатомна лінійна молекула має *лише один* момент інерції, зумовлений її обертанням щодо прямої, перпендикулярній до власної осі молекули. Саме цей момент інерції дослідник визначає з обертального спектру речовини. Оскільки є безмежне число комбінацій довжин зв'язків, які забезпечать певне значення моменту інерції, то його неможливо визначити за *одним* мікрохвильовим спектром. Так, експериментально визначений момент інерції молекули OCS дорівнює $1,3795 \cdot 10^{-45} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$, чого недостатньо для визначення довжин обидвох зв'язків – R_{CO} та R_{CS} .

Ці труднощі можна подолати за допомогою ізотопного заміщення, оскільки воно не призводить до зміни довжин хімічних зв'язків, однак змінює момент інерції молекули. Розглянемо це на прикладі молекули OCS (рис. 3.10).

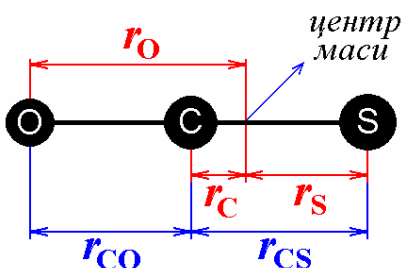


Рис. 3.10. Молекула OCS

Розташування центру маси молекули відповідає рівності моментів сил:

$$m_O r_O + m_C r_C = m_S r_S, \quad (3.7)$$

де m_i – маса i -го атома; r_i – його віддаль до центру маси.

Момент інерції молекули дорівнює сумі моментів інерції всіх атомів:

$$I = m_O r_O^2 + m_C r_C^2 + m_S r_S^2. \quad (3.8)$$

Зв'язок між атомними віддальми з r_i визначається рівняннями:

$$r_O = r_{CO} + r_C; \quad r_S = r_{CS} - r_C. \quad (3.9)$$

Підставивши (3.9) у (3.7) одержуємо вираз

$$(m_O + m_C + m_S) r_C = m_S r_{CS} - m_O r_{CO}, \quad (3.10)$$

або

$$M r_C = m_S r_{CS} - m_O r_{CO}, \quad (3.11)$$

де M – маса всієї молекули.

Підставляючи (3.9) у (3.8) одержимо:

$$\begin{aligned} I &= m_O (r_{CO} + r_C)^2 + m_C r_C^2 + m_S (r_{CS} - r_C)^2 = \\ &= M r_C^2 + 2 r_C (m_O r_{CO} - m_S r_{CS}) + m_O r_{CO}^2 + m_S r_{CS}^2. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Використовуючи вираз для r_C з (3.11) одержимо кінцеву формулу, що виражає момент інерції молекули з між атомних віддалей:

$$I = m_O r_{CO}^2 + m_S r_{CS}^2 - M^{-1} (m_O r_{CO} - m_S r_{CS})^2. \quad (3.13)$$

Для ізотопно-заміщеної молекули, наприклад ^{18}OCS , потрібно у вираз (3.13) підставити інше значення m_{O} (позначено як $m_{\text{O}'}$):

$$I' = m_{\text{O}'} r_{\text{CO}}^2 + m_{\text{S}} r_{\text{CS}}^2 - M r^1 (m_{\text{O}'} r_{\text{CO}} - m_{\text{S}} r_{\text{CS}})^2. \quad (3.14)$$

Величини I та I' можна визначити з обертальних спектрів вихідної та ізотопно-заміщеної сполуки і розв'язати систему рівнянь (3.13)-(3.14) щодо r_{CS} та r_{CO} . Зауважимо, що у виразі (3.14) для ізотопно-заміщеної сполуки ми не записували нових значень міжатомних віддалей вважаючи їх незмінними. Це припущення можна підтвердити, додавши до експерименту ще молекули $^{16}\text{O}^{34}\text{S}$ та $^{18}\text{O}^{34}\text{S}$. В цьому випадку матимемо вже чотири моменти інерції і зможемо переконатись, що у всіх молекулах відповідні міжатомні віддалі є однаковими.

Розглянутий метод ізотопного заміщення можна успішно поширити на інші лінійні молекули з більшим числом атомів. Однак слід зауважити, що чим складніша молекула (більше атомів), тим більше потрібно ізотопно-заміщених сполук для однозначного розрахунку всіх міжатомних віддалей.

3.4.2. Молекули типу симетричної дзиги

Обертальні стани молекул типу симетричної дзиги значно складніші, ніж для лінійних молекул, що зумовлено наявністю додаткового моменту інерції (I_a):

$$I_b = I_c \neq I_a; I_a \neq 0.$$

Для прикладу розглянемо молекулу фторметану (рис. 3.11).

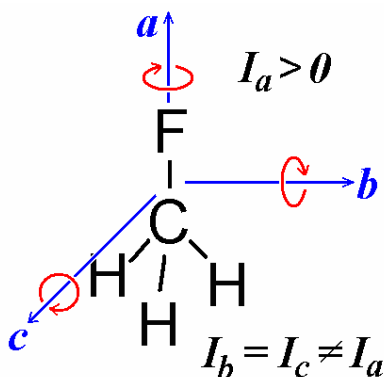


Рис. 3.11. Молекула CH_3F у системі координат головних осей інерції

На відміну від лінійних молекул CH_3F має два типи обертання – щодо головної осі (C_3) та перпендикулярно до неї. Кожному з цих

обертальних станів відповідає своє обертальне квантове число та обертальна стала. Для молекул типу симетричної дзиги прийнято такі позначення вказаних величин:

J – обертальне квантове число для I_b (I_c);

K – обертальне квантове число для I_a ;

B – обертальна стала для I_b (I_c);

A – обертальна стала для I_a .

i

Як і для двохатомної молекули позначення обертальних сталих залежить від того, в яких одиницях вони виражені B , B' , \bar{B} та A , A' , \bar{A} відповідно. Однак для спрощення записів далі ми будемо використовувати лише символи цих величин A та B , виражені в см^{-1} .

Згідно законів квантової механіки J та K можуть мати лише цілі значення або нуль, причому J має бути додатнім, а K може приймати і додатні і від'ємні значення, діапазон яких залежить від J :

$$J = 0, 1, 2, 3, \dots ;$$

$$K = -J, -J+1, -J+2, \dots, J-1, J.$$

Наприклад, якщо $J = 2$, то значення K може дорівнювати -2, -1, 0, 1 або 2. Отже, число можливих значень K становить $2J+1$.

Розв'язок рівняння Шредінгера для молекули CH_3F у наближенні *жорсткого ротатора* дає такий вираз для енергії обертальних станів (у см^{-1}):

$$E_{rot} = BJ(J+1) + (A-B)K^2. \quad (3.15)$$

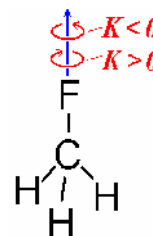
Зв'язок обертальних сталих з моментом інерції аналогічний як і для двохатомної молекули:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I_b}, \quad A = \frac{h}{8\pi^2 c I_a} \quad (\text{в } \text{см}^{-1}).$$

Як бачимо, обертальна енергія залежить від K^2 – збільшення абсолютного значення цього квантового числа (незалежно від його знаку) призводить до зростання E_{rot} .



Знак числового значення обертового квантового числа K вказує на напрям обертання молекули щодо осі C_3 . Додатні значення вказують на обертання за годинниковою стрілкою, а від'ємні – проти. Зрозуміло, що такі обертання абсолютно тотожні з огляду на їх вплив на значення ротаційної енергії. Тому не дивно, що у виразі (3.15) K є у квадраті.



Квантове правило відбору для обертових спектрів молекул типу симетричної дзиги забороняє переходи із зміною K :

$$\Delta J = \pm 1 \text{ (як і для двохатомних молекул); } \Delta K = 0.$$

Враховуючи це правило з (3.15) можна вивести рівняння, яке визначає положення смуг в обертовому спектрі молекул цього типу:

$$\Delta E_{rot} = B(J+1)(J+2) + (A-B)K^2 - BJ(J+1) - (A-B)K^2 = 2B(J+1).$$

Отже, вигляд обертового спектру не залежить від K і повністю визначається значенням B .



Чому величина K і загалом обертання щодо осі C_3 не впливає на мікрохвильовий спектр молекули CH_3F ? Як ми вже знаємо (див. 3.2) обертові переходи відбуваються внаслідок взаємодії молекули з електричною компонентою електромагнітного випромінювання. Така взаємодія є можливою лише у випадку, якщо обертання молекули породжує пульсуюче електричне поле. У випадку молекул типу симетричної дзиги вісь інерції a співпадає з положенням вектора дипольного моменту. Отже, обертання щодо цієї осі не призводить до "обертань вектора μ " і, відповідно, пульсацій електричного поля.

Така особливість молекул типу симетричної дзиги приводить до важливих наслідків:

1. Обертальний спектр має такий же вигляд, як і для лінійних молекул.

2. Положення смуг визначається лише моментом інерції обертового руху молекули щодо прямої, перпендикулярній до головної осі власного обертання (I_b).

3. За вимірним спектром можна визначити лише величину I_b і, відповідно, ті характеристики будови молекули, які впливають на значення цього моменту інерції.

Останнє твердження видається надто строгим та безнадійним і може засмутити дослідника, якому "пощастило" працювати з молекулярними симетричними дзигами. Тому поквапимось заспокоїти його та нагадаємо, що вищезазначені висновки одержано в наближенні *жорсткого ротатора*! Реальні ж молекули не зовсім відповідають цій класичній моделі. Хімічні зв'язки між атомами не можуть забезпечити абсолютної "жорсткості" структури молекули, причому як у відношенні міжатомних віддалей (довжин зв'язків), так і валентних кутів (кутів між зв'язками).

Розв'язок рівняння Шредінгера для молекули CH_3F як нежорсткого ротатора приводить до такого виразу енергії обертальних переходів:

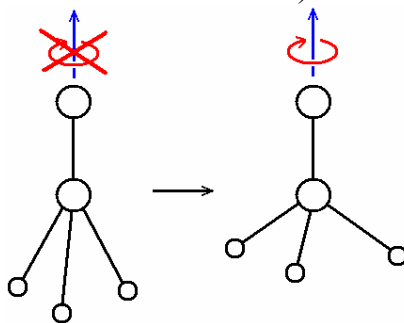
$$\Delta E_{rot} = 2B(J+1) - 4D(J+1) - 2D'(J+1)K^2, \quad (3.16)$$

де D та D' – поправочні коефіцієнти пружності зв'язків.

В основному величина ΔE_{rot} визначається першим членом рівняння (3.16) – $2B(J+1)$, тому обертальний спектр дуже подібний до спектру лінійних молекул. Однак присутність останнього компонента у (3.16), що містить множник K^2 , зумовлює вплив квантового числа K на енергію переходу і, відповідно, положення смуг у спектрі.

Чому спектр молекули CH_3F залежить від K , яке характеризує обертання щодо осі a і начебто не може впливати на дипольний момент? Насправді ж такий вплив є. Обертання молекули щодо зв'язку С-Ф зумовлює відцентрову силу, що діє на атоми Гідрогену і дещо "розводить їх в сторони", зменшуючи валентні кути Н-С-Ф. Як наслідок змінюється величина дипольного моменту молекули (хоч напрям вектора μ залишається незмінним):

i



Вплив величини K на обертальний спектр CH_3F проявляється як розщеплення смуг переходів $J \rightarrow J+1$. Причому ступінь такого розщеплення залежить від величини J . Оскільки кожному значенню J відповідає $J+1$ можливих значень K^2 , то чим більшим є J , тим на

більшу кількість компонент розщеплюється чмуга в обертальному спектрі (рис. 3.12).

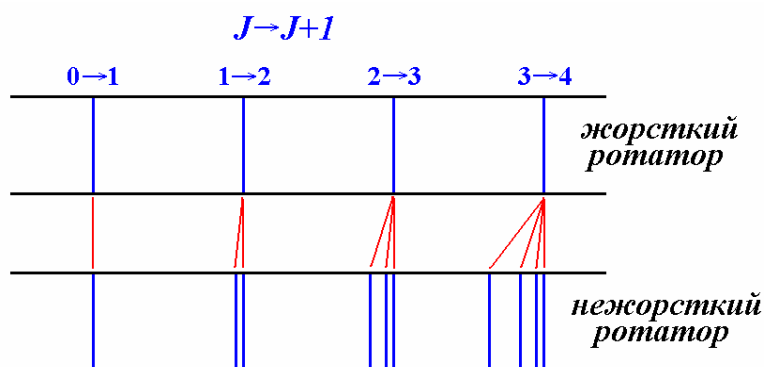


Рис. 3.12. Положення та розщепленість смуг в обертальному спектрі CH_3F в наближенні жорсткого та нежорсткого ротаторів

Вимірюючи з експериментальних даних положення смуг та їхнє розщеплення для вихідної сполуки та ізотопно-заміщених продуктів можна розрахувати усі характеристики будови молекул типу симетричної дзиги – як довжини зв'язків, так і валентні кути.

3.4.3. Молекули типу асиметричної дзиги

Обертальні спектри молекул типу асиметричної дзиги є найбільш складними щодо їхнього математичного розрахунку. Складність зумовлена тим, що всі три головні моменти інерції відмінні від нуля і відрізняються між собою ($I_a \neq I_b \neq I_c$). Загалом для таких молекул неможливо одержати аналітичні вирази для енергій обертальних станів та відповідних переходів.

Кожну молекулу типу асиметричної дзиги розглядають окремо, оскільки для визначення структурних характеристик потрібно виконувати специфічні і доволі громіздкі розрахунки. Доволі часто для математичного моделювання обертальних станів таких молекул їх розглядають як проміжний варіант між *витягнутою* та *сплюснутою* симетричною дзигами. Інтерполяція двох відповідних наборів обертальних енергетичних станів часто дає змогу розрахувати енергії переходів і, відповідно, спектр для асиметричної молекули. Хоч такий математичний підхід не зовсім коректний, однак саме завдяки йому було одержано дуже точні структурні характеристики багатьох молекул, підтверджені іншими методами.

Для порівняльної характеристики точності результатів досліджень методом мікрохвильової спектроскопії у табл. 3.2 приведено одержані дані для молекул різного типу.

Таблиця 3.2

Структурні характеристики молекул,
одержаних методом мікрохвильової спектроскопії

Молекула	Тип	Довжина зв'язку, Å	Валентний кут, °
NaCl	двохатомна	2,3606±0,0001	–
OCS	лінійна	1,164±0,001 (CO) 1,559±0,001 (CS)	–
HCN	лінійна	1,06317±0,00005 (CH) 1,15535±0,00006 (CN)	–
NH ₃	симетрична дзига	1,008±0,004	107,3±0,2
CH ₃ Cl	симетрична дзига	1,0959±0,0005 (CH) 1,7812±0,0005 (CCl)	108,0±0,2
H ₂ O	асиметрична дзига	0,9584±0,0005	104,5±0,3
O ₃	асиметрична дзига	1,278±0,002	116,8±0,5

Як видно з табл. 3.2 відносна похибка визначення довжин хімічних зв'язків та валентних кутів є дуже малою (0,01-0,1%), що вказує на високу точність методу мікрохвильової спектроскопії.

3.5. Практичне використання обертальної спектроскопії

3.5.1. Обладнання методу

Компоненти обладнання для обертальної спектроскопії такі ж, як і для інших спектральних методів: джерело випромінювання, що забезпечує паралельний та монохроматичний потік, ємкість для досліджуваного зразка та детектор. Однак, такі характеристики методу, як діапазон електромагнітного випромінювання (10-40 ГГц) та особливість переходів у молекулах (обертальні) накладають специфічні вимоги до обладнання. Технічні аспекти обертальної спектроскопії суттєво відрізняються у порівнянні з оптичними методами. Замість джерела неперервного спектру і монохроматора, який виділяє потрібну вузьку ділянку (монохроматичний потік) тут використовують пристрої, які безпосередньо генерують високомоно-

хроматичне електромагнітне випромінювання. У цьому відношенні обертальну спектроскопію коректніше відносити до електронних спектральних методів, а не оптичних.

1. *Джерело випромінювання.* Як джерело надвисокочастотного монохроматичного випромінювання переважно використовують спеціальну лампу – *клістрон*.



Клістрон – це електровакуумний пристрій (лампа) для генерування електромагнітного випромінювання надвисокочастотного діапазону, який ґрунтується на перетворенні *постійного* потоку електронів у *змінний* завдяки модуляції змінним електричним полем швидкостей електронів, що проходять через об'ємний резонатор, з наступним групуванням електронів у згустки.

Регулювання частоти випромінювання у клістроні здійснюють або зміною напруги на електродах або механічно – зміною добротності резонатора. Основним недоліком клістрона є низька потужність випромінювання, що зумовлює потребу у високочутливому детекторі та значній товщині поглинаючого шару досліджуваного зразка. Тому, останнім часом у мікрохвильовій спектроскопії часто використовують хорошу альтернативу клістрону – напівпровідникові генератори високочастотного випромінювання.



За останні 20 років обладнання надвисокочастотного випромінювання активно вдосконалювалось. Зумовлено це насамперед широким його практичним використанням для потреб радіозв'язку: мобільна телефонія GSM та GPRS (0,9-1,8 ГГц), Wi-Fi інтернет (2,4 ГГц), бездротовий зв'язок Bluetooth (2,4-2,5 ГГц) та 3G (1,9-2,2 ГГц), супутникові системи навігації та позиціонування GPS (1-1,6 ГГц). Надвисокочастотний діапазон також використовують у побутових печах (т.з. "*мікрохвильовки*") для швидкого приготування та розігрівання їжі (2,45 ГГц). Широке розповсюдження високочастотних джерел викликає занепокоєння з огляду на його шкідливий вплив на організм людини. Поєднання високої проникаючої здатності та можливості поглинатись простими молекулами (чи фрагментами складних) робить це випромінювання потенційно небезпечним для внутрішніх органів людини. Зокрема у науковій періодиці неодноразово публікувались результати згубного впливу мобільних телефонів, що проявлялось у структурних змінах та локальному нагріванню тканин мозку. На жаль такі результати переважно замовчують і не висвітлюють у засобах масової інформації.

2. *Спрямований потік випромінювання.* Для одержання паралельного потоку випромінювання використовують спеціальні

хвилеводи – переважно мідні чи срібні трубки прямокутного перерізу. У потрібних місцях приладу хвилеводи звужують та вигинають для забезпечення сфокусованого потоку випромінювання на досліджуваній зразок. Оскільки компоненти повітря поглинають у робочому діапазоні частот, то хвилевід має бути герметичним та вакуумованим.

3. Ємкість для досліджуваного зразка. Для вимірювання обертового спектру досліджувана речовина повинна перебувати у газоподібному стані при дуже низькому тиску ($\sim 0,01$ мм рт. ст.). Такий низький тиск потрібен щоб забезпечити велике значення *вільного пробігу молекул*, мінімізувати міжмолекулярну взаємодію, що може перешкоджати чи спотворювати обертовий рух частинок. Тому мікрохвильова спектроскопія придатна для дослідження лише газоподібних речовин або рідких/твердих речовин з тиском насиченої пари до $\sim 0,01$ мм рт. ст. Зразок розташовують між слюдяними віконцями спеціальної герметичної ємкості, з якої попередньо відкачують повітря.

4. Детектор. Для реєстрації інтенсивності радіочастотного випромінювання здебільшого використовують гетеродинний радіодетектор, принцип роботи якого такий же, як в звичайних радіоприймачах. Підсилений сигнал детектора потрапляє на самописець чи після аналогово-цифрового перетворення – у комп'ютер.

Спектрометри радіочастотного діапазону характеризуються дуже високою чутливістю та роздільною здатністю. Випромінювання з частотою ~ 10 ГГц генерується з точністю < 10 кГц, що відповідає відносній похибці 10^{-6} . Завдяки високій чутливості можна реєструвати спектри багатьох ізотопно-заміщених молекул з їхнім природнім ізотопним розподілом (без додаткового збагачення). Для дослідження малостійких сполук розроблено швидкісні імпульсні фур'є-спектрометри.

3.5.2. Застосування ефекту Штарка

Ефект Штарка виникає, якщо на досліджуваний зразок діють електричним полем. Молекули, які активні в мікрохвильовому спектрі, мають дипольний момент і тому їхні обертові рівні повинні збурюватись при дії зовнішнього електричного поля.

Внаслідок цього відбувається зміщення та розщеплення смуг у спектрі.

i

Ще у 1927 р. Дебай вперше запропонував використати ефект Штарка для вимірювання дипольних моментів. Однак такі експерименти стали можливими лише з появою методу мікрохвильової спектроскопії. В 1951 р. Дебай використав теорію, що пов'язує дипольний момент з внутрішньомолекулярним обертанням, для дослідження полімерів.



На практиці електричне поле здебільшого прикладають перпендикулярно до напрямку електромагнітного випромінювання, що потрапляє на досліджуваний зразок, та вимірюють залежність зсуву смуг у спектрі від напруженості поля. Причому смуги у спектрі поглинання зміщуються на величину, що залежить від напруженості електричного поля (E) та дипольного моменту молекул (μ). Для лінійних молекул такий зсув пропорційний величині $(\mu E)^2$, а для молекул типу симетричної дзиги – μE . Отже, завдяки ефекту Штарка методом мікрохвильової спектроскопії можна дуже точно визначати дипольний момент молекул. Причому це істинний дипольний момент ізольованої молекули, що не спотворений міжмолекулярною взаємодією, оскільки вимірювання виконують при дуже низькому тиску парів досліджуваної речовини.

Ще один важливий аспект використання ефекту Штарка полягає у віднесенні смуг у спектрі до певних значень обертового квантового числа (J). Без використання зовнішнього електричного поля таке віднесення є складним завданням. Перша смуга не завжди відповідає переходу $0 \rightarrow 1$. Як ми вже знаємо, за кімнатної температури основний обертовий стан молекули ($J=0$) може мати низьку заселеність, а більшість молекул перебуватиме на збуджених обертових рівнях. Тому, внаслідок низької інтенсивності смуги $0 \rightarrow 1$ не завжди вдається зареєструвати експериментально. Однак відомо, що кожен обертовий стан молекули є $(2J+1)$ -кратно вироджений, що підвищує заселеність вищих обертових станів молекули. Під дією зовнішнього електричного поля це виродження усувається і як наслідок відбувається мультиплетне розщеплення смуг переходів із збуджених рівнів. Причому число компонентів мультиплетних смуг залежить від J . Лише смуга переходу $0 \rightarrow 1$ не зазнає такого розщеплення.

Є ще і чисто технічний аспект використання ефекту Штарка у мікрохвильовій спектроскопії (та інших спектральних методах). Як відомо, чутливість методу і надійність одержаних результатів суттєво залежать від відношення величин корисного сигналу та шуму (фонового сигналу). Вчені виявили, що ту частину шуму, що виникає внаслідок випадкових флуктуацій фонового випромінювання, можна усунути шляхом модуляції електромагнітного потоку завдяки ефекту Штарка. Розглянемо як це реалізують на практиці. Нехай зовнішнє електричне поле прикладають періодично у вигляді прямокутних імпульсів (т. з. *меандр*), як це показано на рис. 3.13.

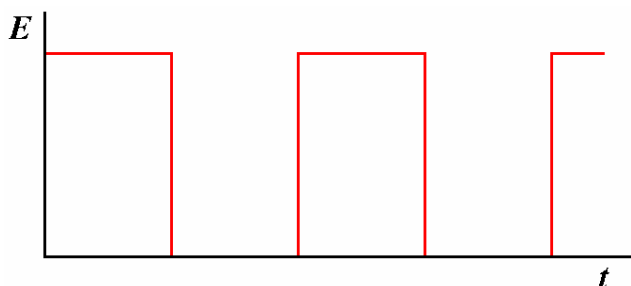


Рис. 3.13. Залежність прикладеного електричного поля від часу

Зсув та розщеплення смуг у спектрі виникатиме лише у моменти, коли електричне поле відмінне від нуля. Причому частота цих явищ буде такою ж, як і частота модуляції. Якщо підсилювач сигналу в спектрометрі налаштувати на таку ж частоту, то вплив фонового випромінювання, яке, зрозуміло, не є модульованим, можна повністю усунути. Як наслідок співвідношення сигнал/шум суттєво покращується і зростає чутливість методу.