

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ

**ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА**

МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ
ДО САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ З ДИСЦИПЛІНИ
"ФІЗИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ"

для студентів хімічного факультету

Львів 2012

Затверджено

Вченою Радою хімічного факультету

21 березня 2012 р.

Протокол №13

Уклав: доц. Пацай І.О.

Рецензент: доц. Тимошук О.С.

В авторській редакції

© Львівський національний університет
імені Івана Франка, 2012

ВСТУП

Фізичні методи дослідження сьогодні є невід'ємною частиною сучасної хімії. Вони широко використовуються для встановлення складу і будови хімічних сполук. Цьому сприяє поява нової сучасної апаратури і комп'ютерного програмного забезпечення для обробки результатів експерименту, що значно розширює можливості цих методів. Тому відповідно значно зросла їх роль у підготовці спеціалістів хіміків.

Незначна кількість аудиторних годин у навчальному плані для вивчення дисципліни "Фізичні методи дослідження" (34 год лекційних і 34 год практичних занять) зумовлює необхідність підвищення ефективності самостійної роботи студентів при засвоєнні навчального матеріалу, якісної самопідготовки до практичних занять та контрольних замірів знань.

Мета методичних вказівок – допомогти студентам самостійно опанувати методи вирішення розрахункових задач з основних розділів дисципліни "Фізичні методи дослідження", а також завдань, пов'язаних з інтерпретацією спектральних даних та з'ясування дозволених електронних переходів. Кожний розділ містить приклади розв'язування типових задач і перелік тестових завдань, для більшості яких зазначено правильну відповідь.

1. Електромагнітне випромінювання. Спектральні лінії. Адсорбційні та емісійні переходи

1. Для абсорбційного переходу потрібне випромінювання з $\lambda_1=200$ нм в одному випадку, а у другому – з $\tilde{\nu}_2=200$ см⁻¹. У скільки разів енергія квантів випромінювання є вища у 1-му випадку порівняно з 2-м?

$\lambda_1=200$ нм	<u>Розв'язок.</u>
$\tilde{\nu}_2=200$ см ⁻¹	$\Delta E_1 = h\nu_1 = h \frac{c}{\lambda_1}$ $\Delta E_2 = h\nu_2 = hc\tilde{\nu}_2$
$\frac{\Delta E_1}{\Delta E_2} - ?$	$\frac{\Delta E_1}{\Delta E_2} = \frac{1}{\lambda_1 \tilde{\nu}_2} = \frac{1}{200 \cdot 10^{-9} \text{ м} \times 200 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}} = 250 \text{ раз}$

2. У спектрі комбінаційного розсіювання стоксівська і антистоксівська лінії рівновіддалені від релєївської лінії ($\lambda = 400$ нм) на ± 1000 см⁻¹. Які довжини хвиль цих ліній (нм)?

$\lambda_p=400$ нм	<u>Розв'язок.</u>
$\Delta \tilde{\nu} = \pm 1000$ см ⁻¹	$\tilde{\nu}_p = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{400 \cdot 10^{-7} \text{ см}} = 25000 \text{ см}^{-1}$
$\lambda_{\text{ст}} - ?$	$\tilde{\nu}_{\text{ст}} = 25000 - 1000 = 24000 \text{ см}^{-1}$
$\lambda_{\text{антист}} - ?$	$\tilde{\nu}_{\text{антист}} = 25000 + 1000 = 26000 \text{ см}^{-1}$
	$\lambda_{\text{ст}} = \frac{1}{\tilde{\nu}_{\text{ст}}} = \frac{1}{24000 \text{ см}^{-1}} = 4,17 \cdot 10^{-5} \text{ см} = 417 \text{ нм}$
	$\lambda_{\text{антист}} = \frac{1}{\tilde{\nu}_{\text{антист}}} = \frac{1}{26000 \text{ см}^{-1}} = 3,85 \cdot 10^{-5} \text{ см} = 385 \text{ нм}$

3. Яка ефективність перетворення світлової енергії в акумульовану хімічну (у %), якщо при фотосинтезі ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 8h\nu \rightarrow \text{продукт}$) вісім фотонів поглинутого світла з $\lambda = 600,0$ нм дають одну молекулу продукту, теплота згоряння якого становить 468 кДж/моль?

$\lambda=600 \text{ нм}$ $n=8$ $Q=468 \text{ кДж/моль}$ <hr/> $\eta - ?$	<u>Розв'язок.</u> $E_{\text{погл}} = 8h\nu = 8h \frac{c}{\lambda}$ $E_{\text{акум}} = \frac{Q}{N_A}$
$\eta = \frac{E_{\text{акум}}}{E_{\text{погл}}} = \frac{\lambda \cdot Q}{8hc \cdot N_A} = \frac{600 \cdot 10^{-9} \cdot 468000}{8 \times 6,63 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8 \times 6,02 \cdot 10^{23}} = 0,293 = 29,3\%$	

4. Для деякої фотохімічної реакції енергія активації становить 125,4 кДж/моль. Яке найменше значення хвильового числа випромінювання (см^{-1}), що здатне забезпечити перебіг такої реакції? До якої ділянки спектру воно належить?

$E_{\text{акт}}=125,4 \text{ кДж/моль}$ <hr/> $\tilde{\nu} - ?$	<u>Розв'язок.</u> $E_{\text{акт, мол}} = \frac{E_{\text{акт}}}{N_A} = E_{\text{квант}} = h\nu = hc\tilde{\nu}$
$\tilde{\nu} = \frac{E_{\text{акт}}}{N_A hc} = \frac{125400}{6,02 \cdot 10^{23} \times 6,63 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8} = 1050000 \text{ м}^{-1} = 10500 \text{ см}^{-1}$	

це – близька ІЧ ділянка.

5. При поглинанні випромінювання з $\lambda = 500 \text{ нм}$ відбувається електронний перехід. Яке рівноважне співвідношення заселеностей рівнів, між якими відбувається перехід, при 298 К ($g_B = g_H$)? Чи можливі в цих умовах абсорбційні переходи з верхнього рівня?

$\lambda=500 \text{ нм}$ $T=298 \text{ К}$ $g_B = g_H$ <hr/> $N_B/N_H - ?$	<u>Розв'язок.</u> $\frac{N_B}{N_H} = \frac{g_B}{g_H} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{hc}{\lambda kT}\right) =$ $= \exp\left(-\frac{6,63 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8}{500 \cdot 10^{-9} \times 1,38 \cdot 10^{-23} \times 298}\right) = e^{-97} \approx 10^{-43}$
---	---

Верхній рівень незаселений. Тому і переходи з нього на ще вищі неможливі.

6. Розрахуйте "натуральну ширину спектральної лінії" Натрію з $\lambda = 588$ нм, якщо час життя збудженого стану атома $\approx 10^{-8}$ с?

$\lambda = 588$ нм	Розв'язок.	$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} \quad \Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar \geq \frac{h}{2\pi}$
$t = 10^{-8}$ с		
$\Delta \lambda = ?$		

$$\Delta \lambda = \frac{\Delta E \cdot \lambda}{E} = \frac{\frac{h}{\Delta t \cdot 2\pi} \cdot \lambda}{\frac{h \cdot c}{\lambda}} = \frac{\lambda^2}{\Delta t \cdot 2\pi \cdot c} = \frac{(588 \cdot 10^{-9})^2}{10^{-8} \cdot 2 \cdot 3,14 \cdot 3 \cdot 10^8} = 1,8 \cdot 10^{-14} \text{ м} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ нм}$$

7. Різниця енергій між коливальними рівнями відповідає $\Delta \tilde{\nu} = 2000$ см^{-1} . Для того, щоб спектрально спостерігати переходи з верхнього з цих рівнів на ще вищі ("гарячі смуги") заселеність цього рівня повинна бути не меншою, ніж 10% від усіх наявних молекул. При якій температурі це можливо?

$\Delta \tilde{\nu} = 2000$ см^{-1}	Розв'язок.	$\frac{N_B}{N_H} = \frac{g_B}{g_H} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = \frac{10}{90} = 0,11$
$N_B / (N_H + N_B) = 0,1$		
$T = ?$		

$$T = -\frac{\Delta E}{k \cdot \ln 0,11} = -\frac{h \cdot c \cdot \Delta \tilde{\nu}}{k \cdot \ln 0,11} = -\frac{6,63 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8 \cdot 2000 \cdot 10^2}{1,38 \cdot 10^{-23} \times \ln 0,11} = 1312 \text{ К}$$

Приклади тестових завдань

1. До якої ділянки спектру належить електромагнітне випромінювання з довжиною хвилі 320 нм?

Рентгенівське випромінювання

Ближня УФ ділянка

Видима ділянка

ІЧ ділянка

Діапазон коротких радіохвиль

2. У якому з дифракційних методів інтенсивність розсіювання випромінювання чи потоку частинок є найвищою?

Нейтронографії

Електронографії

Рентгенографії

У всіх методах приблизно однакова

Найнижча у електронографії, а в нейтроннографії та рентгенографії приблизно однакова

3. Вкажіть основну умову дифракції.

Частота випромінювання не повинна перевищувати 100 МГц

Енергія фотонів повинна бути меншою за потенціал збудження атомів досліджуваного об'єкта

Енергія фотонів повинна бути більшою за потенціал іонізації атомів досліджуваного об'єкта

Довжина хвилі має бути більшою за відстані між атомами досліджуваного об'єкта

+Довжина хвилі має бути співмірною або меншою за відстані між атомами досліджуваного об'єкта

4. Які переходи відбуваються при поглинанні атомами фотонів видимої ділянки спектра?

Переходи внутрішніх електронів

Переходи валентних електронів

Обертальні переходи

Ядерні переходи

Переорієнтація електронного спіну

5. Зазначте основну причину відмінностей між спектрами атомів (лінійчасті) та молекул (смугасті).

Час життя атомів у збудженому стані дуже малий

В атомів більша енергія іонізації

Атоми мають обертальну та коливальну енергії

Атоми мають значно меншу масу

В атомів відсутні обертальні та коливальні енергетичні рівні

6. Який фізичний зміст інтегральної інтенсивності спектральної лінії?

Ця величина пропорційна до імовірності відповідного переходу

Це частка атомів на вищому енергетичному рівні

Це відсоток заселеності вищого електронного рівня

Ця величина пропорційна до напівширини спектральної лінії (смуги)

Це розподіл заселеностей рівнів ($N1/N0$), між якими відбувається перехід

7. Які функції використовують для апроксимації (моделювання) контуру спектральних смуг?

Ньютона і Ампера

Гейзенберга і Шніцеля

Лоренца і Штарка

Лоренца і Гауса

Гауса і Зеємана

8. У спектрі комбінаційного розсіювання стоксівська і антистоксівська лінії рівновіддалені від релеївської лінії (500 нм) на ± 1000 обернених сантиметрів ($1/\text{см}$). Які довжини хвиль цих ліній (нм)?

526 і 476 474 і 429 579 і 524 579 і 429 553 і 452

9. Для абсорційного переходу потрібне випромінювання з довжиною хвилі 240 нм в одному випадку, а у другому - з хвильовим числом 240 $1/\text{см}$. У скільки разів енергія квантів випромінювання є вища у 1-му випадку порівняно з 2-м?

174 156 191 208 260

10. При поглинанні випромінювання з довжиною хвилі 610 нм відбувається електронний перехід. Яке рівноважне співвідношення заселеностей рівнів (N_6/N_n), між якими відбувається перехід, при температурі 550 K?

$2.20 \cdot 10^{-19}$ $1.98 \cdot 10^{-19}$ $2.42 \cdot 10^{-19}$ $2.64 \cdot 10^{-19}$ $3.30 \cdot 10^{-19}$

11. Для деякої фотохімічної реакції енергія активації становить 55 кДж/моль. Розрахуйте найменше значення хвильового числа випромінювання (в см^{-1}), що здатне забезпечити перебіг такої реакції.

4593 4134 5053 5512 6890

12. Яка ефективність перетворення світлової енергії в акумульовану хімічну (у %), якщо при фотосинтезі вісім фотонів поглинутого світла з довжиною хвилі 575 нм дають одну молекулу продукту, теплота згоряння якого становить 552 кДж/моль?

33.1 26.5 36.4 39.8 49.7

13. Різниця енергій між коливальними рівнями відповідає хвильовому числу 1100 см^{-1} . Для того, щоб спектрально спостерігати переходи з верхнього з цих рівнів на ще вищі ("гарячі смуги") заселеність цього рівня повинна бути не меншою, ніж 10% від усіх наявних молекул. При якій температурі (у градусах Цельсія) це можливо?

449 897 493 722 673

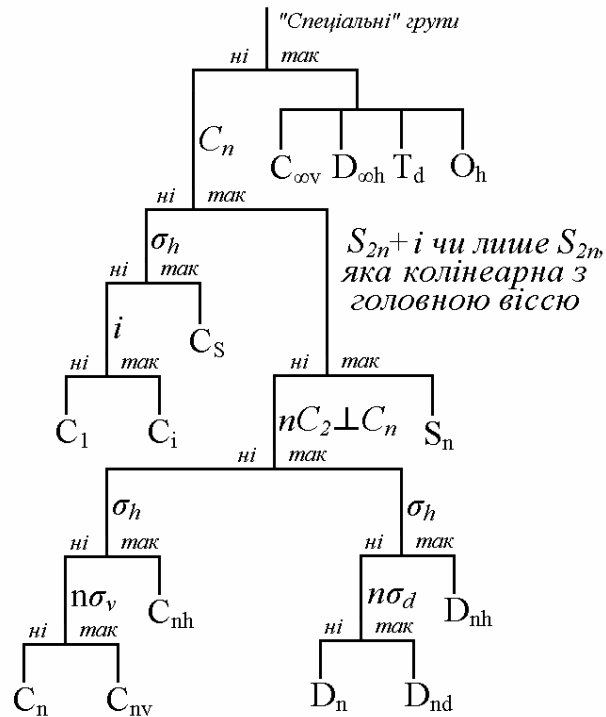
14. Розрахуйте "натуральну ширину" атомної спектральної лінії елемента (у нм) з довжиною хвилі 430 нм, якщо час життя збудженого стану атома становить 0,01 мкс.

$9.8 \cdot 10^{-06}$ $2.0 \cdot 10^{-05}$ $1.1 \cdot 10^{-05}$ $9.8 \cdot 10^{-15}$ $1.5 \cdot 10^{-05}$

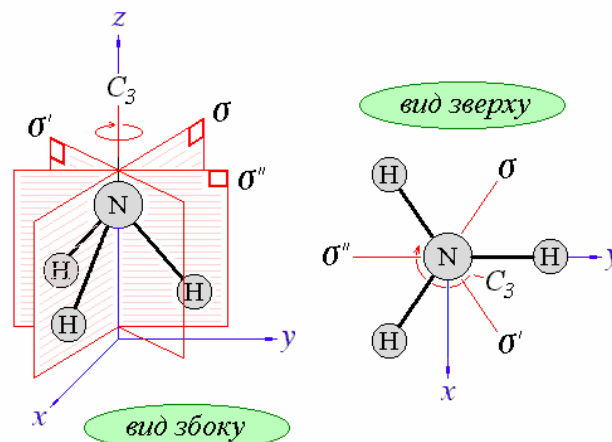
2. Симетрія молекул. Таблиці характерів. Розклад звідних представлень

1. Визначте точкову групу симетрії молекули аміака.

Розв'язок. Для цього слід послідовно знайти всі елементи симетрії цієї молекули згідно алгоритму:



Враховуючи геометрію молекули легко знайти ці елементи – вісь власного обертання 3-го порядку (C_3) та три вертикальні площини відбиття (σ , σ' і σ''):



Отже, ця молекула належить до точкової групи C_{3v} .

2. Розкладіть звідне представлення $\Gamma(3 \ 1 \ 3 \ 1)$ для точкової групи C_{2v} .

Розв'язок. Результат розкладу звідного представлення – це лінійна комбінація незвідних представлень (НП) цієї ж точкової групи. Отже, для розкладу звідного представлення необхідно знайти вклади кожного незвідного представлення. Їх знаходять за формулою:

$$n_i = \frac{1}{h} \sum g(R) \cdot \chi_i(R) \cdot \chi_T(R) ,$$

де n_i – вклад i -го НП у повне представлення,

h – порядок групи,

g – порядок класу R ,

$\chi_i(R)$ – характер для класу R у таблиці характерів,

$\chi_T(R)$ – характер звідного представлення для класу R .

Використовуючи цю формулу знаходимо вклад всіх незвідних представлень точкової групи C_{2v} :

$$n_{A_1} = 1/4 \cdot (1 \cdot 1 \cdot 3 + 1 \cdot 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot 3 + 1 \cdot 1 \cdot 1) = 2$$

$$n_{A_2} = 1/4 \cdot (1 \cdot 1 \cdot 3 + 1 \cdot 1 \cdot 1 + 1 \cdot (-1) \cdot 3 + 1 \cdot 1 \cdot (-1)) = 0$$

$$n_{B_1} = 1/4 \cdot (1 \cdot 1 \cdot 3 + 1 \cdot (-1) \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot 3 + 1 \cdot 1 \cdot (-1)) = 1$$

$$n_{B_2} = 1/4 \cdot (1 \cdot 1 \cdot 3 + 1 \cdot (-1) \cdot 1 + 1 \cdot (-1) \cdot 3 + 1 \cdot 1 \cdot 1) = 0$$

$$\text{Отже } \Gamma(3 \ 1 \ 3 \ 1) = 2A_1 + B_1$$

Приклади тестових завдань

1. Як називаються операції симетрії, що входять до одного класу?

Симетричними Оберненими Комутованими

Спряженими Комбінованими

2. Чому дорівнює кількість незвідних представлень точкової групи симетрії?

Кількості елементів симетрії

Кількості атомів у молекулі

Кількості підгруп в цій групі

Кількості операцій симетрії в цій групі

Кількості класів операцій симетрії в цій групі

3. Яка із зазначених молекул має дипольний момент?

водню вуглекислого газу ацетилену

води бензолу

4. Якими символами зображають однократно вироджені (невироджені) незвідні представлення?

A i B B i C C i E E i T A i T

5. Що з нижчеперерахованого не є елементом симетрії у системі Шенфліса?

Центр інверсії

Площина відбиття

Парабола інверсії

Дзеркально-поворотна вісь

Вісь власного обертання

6. Яке із зазначених тверджень відображає зв'язок між симетрією молекул та їх оптичною активністю (здатністю повертати площину поляризації світла)?

Молекула, що має центр інверсії, є оптично активною

Молекула, що не має площин відбиття, є оптично активною

Оптично активна молекула не може мати дзеркально-поворотних осей

Оптично активна молекула повинна мати вісь власного обертання четвертого порядку

В оптично активної молекули повинна бути горизонтальна площина відбиття

7. Вкажіть порядок головної осі власного обертання молекули бензолу.

6 4 3 2 1

8. Скільки вертикальних площин відбиття є в молекули аміаку?

1 2 **3** 4 5

9. Скільки еквівалентних атомів фтору є в молекулі PF_5 ?

Усі нееквівалентні

2+2+1

Усі еквівалентні

4+1

3+2

10. Який елемент симетрії присутній у всіх молекул?

Горизонтальна площина відбиття

Центр інверсії

Вісь власного обертання другого порядку

Дзеркально-поворотна вісь другого порядку

Тотожність

11. Зазначте рівність, що ілюструє асоціативний закон множення елементів математичної групи.

$$(XY)Z = X(YZ)$$

$$(XY) = (YX)$$

$$(XY)Z = XYZ$$

$$(XY) = (YX)^{-1}$$

$$XYZ = ZYX$$

12. Що таке порядок точкової групи симетрії (h)?

Це впорядкованість елементів цієї групи

Кількість підгруп цієї точкової групи

Кількість незвідних представлень в цій точковій групі

Кількість операцій симетрії цієї групи

Кількість класів операцій симетрії цієї групи

13. Скільки класів операцій симетрії є в точковій групі C_{3v} ?

1 2 3 4 5

14. До якої точкової групи симетрії належить молекула води?

T_d	O_h	C_1	C_i	C_s	C_2	C_3	C_6	C_{2v}	C_{3v}	C_{2h}	C_{3h}
C_{6h}	D_2	D_3	D_4	D_{2d}	D_{3d}	D_{4d}	D_{6d}	D_{2h}	D_{3h}	D_{6h}	S_2

15. Чому дорівнює квадрат невиродженого незвідного представлення?

незвідному представленню A_1

незвідному представленню A_2

незвідному представленню B_1

незвідному представленню B_2

незвідному представленню E

16. Добуток виродженого і невиродженого незвідних представлень однієї точкової групи завжди дорівнює ...

незвідному представленню цієї ж групи

незвідному представленню A_1

звідному представленню цієї ж групи

двічі виродженому представленню E

тричі виродженому представленню T_1

17. Які молекули мають вісь власного обертання безмежного порядку?

SO_2 і H_2O C_6H_6 і CH_4 CO_2 і SO_2 **CO_2 і O_2** O_2 і C_6H_6

18. Яка із зазначених молекул має дзеркально-поворотну вісь 4-го порядку?

CH_4 CO_2 SO_2 H_2O C_6H_6

19. Яка із зазначених молекул має безмежну кількість площин відбиття?

CH_4 **CO_2** SO_2 H_2O C_6H_6

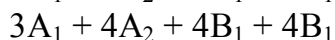
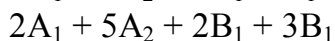
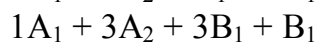
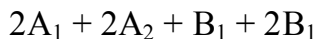
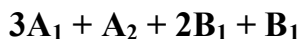
20. Яка із зазначених молекул має вісь власного обертання 6-го порядку?



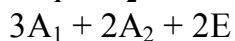
21. Яка із зазначених молекул належить до точкової групи T_d ?



22. Розкладіть звідне представлення $\Gamma(7 \ 1 \ 3 \ 1)$ для точкової групи C_{2v} .



23. Розкладіть звідне представлення $\Gamma(15 \ 0 \ 3)$ для точкової групи C_{3v} .

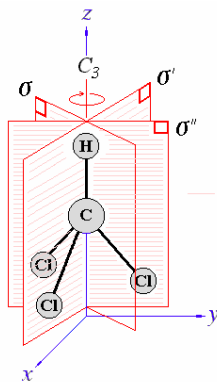


3. Коливальна спектроскопія. Аналіз за симетрією нормальних коливань

1. Виконайте аналіз за симетрією нормальних коливань молекули CHCl_3 .

Розв'язок. Необхідно знайти симетрію всіх нормальних коливань молекули і за цими даними з'ясувати їхню активність в ІЧ та КР спектрах. Аналіз виконують в такій послідовності:

1.1. Визначення точкової групи симетрії молекули (див. розділ 2):



Молекула CHCl_3 належить до точкової групи C_{3v} .

1.2. Знаходять число незміщених атомів для кожного класу операцій симетрії даної точкової групи ($E, 2C_3, 3\sigma_v$) – 5, 2 і 3, відповідно.

1.3. За таблицею характерів для точкової групи C_{3v}

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	Базисні функції
A_1	1	1	1	$z, x^2+y^2, z^2, 2z^2-x^2-y^2$
A_2	1	1	-1	R_z
E	2	-1	0	$(x, y), (x^2-y^2, xy), (xz, yz), (R_x, R_y)$

знаходять характери на один незміщений атом. Для цього розраховують суму характерів незвідних представлень, що відповідають базисним функціям x, y і z – 3, 0 і 1, відповідно.

1.4. Знаходять повне представлення. Для цього перемножують характери, одержані в п.1.3 на число незміщених атомів з п.1.2 – одержують 15, 0 і 3, відповідно.

1.5. Здійснюють розклад одержаного повного представлення:

$\Gamma(15\ 0\ 3) = 4A_1 + A_2 + 5E$. Знайдені незвідні представлення характеризують симетрію всіх ступенів свободи молекули.

1.6. Для визначення симетрії нормальних коливань слід від одержаного результату відняти незвідні представлення поступальних (базисні функції x, y і z) та обертальних (базисні функції R_x, R_y і R_z) ступенів свободи – $3A_1 + 3E$.

1.7. Знаючи симетрію нормальних коливань молекули ($3A_1$ і $3E$) можна передбачити їхню активність у коливальних спектрах, користуючись наступними правилами:

- нормальне коливання буде активним в ІЧ спектрі, якщо за симетрією воно відповідає незвідному представленню базисної функції x, y чи z .
- нормальне коливання буде активним в спектрі КР, якщо за симетрією воно відповідає незвідному представленню квадратичної базисної функції x^2, y^2, z^2, xy, xz чи yz (поляризовані лінії відповідають НК типу A_1 , решта - деполаризовані).

Послідовність розв'язку цього завдання представлено у таблиці:

Аналіз норм. коливань мол. CHCl_3	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Число незм. атомів	5	2	3
Характер на один незміщений атом	3	0	1
Повне представлення	15	0	3
Розклад повного представлення	$4A_1 + A_2 + 5E$		
Віднімаємо трансляційні НП: $A_1(z), E(x, y)$	$3A_1 + A_2 + 4E$		
Віднімаємо обертальні НП: $A_2(R_z), E(R_x, R_y)$	$3A_1 + 3E$		

Отже, маємо 6 нормальних коливань, 3 з яких є двічі виродженими (E). Всі з них є активними в ІЧ спектрі (A_1 відповідає симетрії базисної функції z , а E – x, y). Всі з цих 6 нормальних коливань також активні у спектрі КР (A_1 відповідає симетрії базисної функції z^2 , а E – xz, yz). У спектрі КР є три поляризовані лінії (A_1) і три деполяризовані (E).

Приклади тестових завдань

1. *В яких координатах переважно зображають ІЧ спектри?*

Залежність пропускання (%) від частоти (Гц)

Залежність оптичної густини від довжини хвилі (см)

Залежність оптичної густини від хвильового числа (cm^{-1})

Залежність пропускання (%) від довжини хвилі (см)

Залежність пропускання (%) від хвильового числа (cm^{-1})

2. *Розташуйте різні типи ліній у спектрі розсіяного випромінювання в порядку зменшення інтенсивності (за кімнатної температури).*

Релеєвська, стоксівська, антистоксівська

Стоксівська, антистоксівська, релеєвська

Антистоксівська, стоксівська, релеєвська

Релеєвська, антистоксівська, стоксівська

Стоксівська, релеєвська, антистоксівська

3. В яких координатах переважно зображають КР спектри?

Залежність пропускання (%) від частоти (Гц)

Залежність оптичної густини від довжини хвилі (см)

Залежність інтенсивності від хвильового числа (см^{-1})

Залежність інтенсивності (%) від довжини хвилі (см)

Залежність пропускання (%) від хвильового числа (см^{-1})

4. Який агрегатний стан речовини придатний для вимірювання її ІЧ спектру?

Лише газоподібний

Лише рідкий

Лише твердий

Лише газоподібний або рідкий

Будь-який (газоподібний, рідкий і твердий)

5. Яку просту механічну модель використовують для опису коливань двохатомної молекули?

Жорсткого ротатора

Гармонійного осцилятора

Квантового вібратора

Жорсткого осцилятора

Гармонійного ротатора

6. Якою є потенціальна енергія гармонійного осцилятора в стані рівноваги ($r=r_e$)?

Досягає максимального значення

Дорівнює нулю

Залишається без змін, бо в процесі гармонійних коливань вона є сталою

Дорівнює кінетичній енергії осцилятора

Досягає 50% від повної енергії осцилятора

7. Гармонійний осцилятор - це осцилятор, який відповідає ...

закону Гауса

закону Лоренца

закону Больцмана

закону Гука

закону пружини

8. Зв'язок силової сталої з потенціальною енергією гармонійного осцилятора.

Силова стала - це добуток потенціальної енергії на частоту коливань

Силова стала не пов'язана з потенціальною енергією осцилятора

Силова стала - це потенціальна енергія в стані рівноваги осцилятора

Силова стала - це перша похідна потенціальної енергії за відхиленням

Силова стала - це друга похідна потенціальної енергії за відхиленням

9. Які нормальні коливання є активними в ІЧ спектрі?

Під час яких змінюються валентні кути

Під час яких змінюється дипольний момент молекули

Під час яких змінюються віддалі між атомами

Під час яких змінюється поляризованість молекули

Під час яких змінюється положення центру маси молекули

10. Як називається коливальний перехід, при якому коливальне квантове число збільшується на 2?

Складовою частотою Звичайним обертоном Нульовим обертоном

Другим обертоном **Першим обертоном**

11. Умова резонансу Фермі між двома коливальними переходами

Вони мають бути однаковими за симетрією і дуже різними за частотою

Вони мають бути однаковими за частотою і різними за симетрією

Вони мають бути однаковими за симетрією

Вони мають бути близькими за частотою і однаковими за симетрією

Вони мають бути близькими за частотою та інтенсивністю

12. Виконайте аналіз за симетрією нормальних коливань молекули CH_2Cl_2 .

ІЧ – 8, КР – 9 (з них 4 дадуть поляризовані смуги)

ІЧ – 9, КР – 8 (з них 4 дадуть поляризовані смуги)

ІЧ – 9, КР – 9 (з них 5 дадуть поляризовані смуги)

ІЧ – 6, КР – 3 (з них 2 дадуть поляризовані смуги)

ІЧ – 8, КР – 9 (з них 3 дадуть поляризовані смуги)

13. Виконайте аналіз за симетрією нормальних коливань молекули NH_3 .

ІЧ – 4, КР – 4 (з них 2 дадуть поляризовані смуги)

ІЧ – 5, КР – 3 (з них 3 дадуть поляризовані смуги)

ІЧ – 3, КР – 5 (з них 4 дадуть поляризовані смуги)

ІЧ – 1, КР – 2 (з них 2 дадуть поляризовані смуги)

ІЧ – 2, КР – 3 (з них 3 дадуть поляризовані смуги)

4. Електронна спектроскопія. Визначення дозволеності електронних переходів

1. Чи дозволений за симетрією та мультиплетністю електронний перехід $^1\text{A}_1 \rightarrow ^3\text{A}_1$ для молекули формальдегіду?

Розв'язок. Спершу необхідно визначити точкову групу симетрії цієї молекули. Наявність осі власного обертання 2-го порядку і двох вертикальних площин відбиття вказує на точкову групу C_{2v} . Далі слід з'ясувати симетрію підінтегральних виразів:

$$M_x = \int \psi_e' \hat{\mu}_{x,e} \psi_e'' d\tau \quad M_y = \int \psi_e' \hat{\mu}_{y,e} \psi_e'' d\tau \quad M_z = \int \psi_e' \hat{\mu}_{z,e} \psi_e'' d\tau$$

Якщо хоча б один з них є повносиметричним (A_1), то відповідний інтеграл (і момент переходу) відмінний від нуля, а сам електронний перехід дозволений за симетрією:

$$\Gamma(M_x) = \Gamma(\psi_e' \hat{\mu}_{x,e} \psi_e'') = A_1 B_1 A_1 = B_1$$

$$\Gamma(M_y) = \Gamma(\psi_e' \hat{\mu}_{y,e} \psi_e'') = A_1 B_2 A_1 = B_2$$

$$\Gamma(M_z) = \Gamma(\psi_e' \hat{\mu}_{z,e} \psi_e'') = A_1 A_1 A_1 = A_1$$

Симетрія операторів дипольного моменту ($\hat{\mu}_x, \hat{\mu}_y, \hat{\mu}_z$) є такою ж, як симетрія відповідних функцій (x, y, z) і знаходиться з таблиці характеристик відповідної точкової групи. Оскільки один із зазначених підінтегральних виразів є повносиметричним (A_1), то електронний перехід дозволений за симетрією.

Щодо мультиплетності, то цей перехід є забороненим, оскільки він супроводжується зміною мультиплетності електронного стану (з 1 на 3) – це синглет-триплетний перехід.

Відповідь: електронний перехід $^1A_1 \rightarrow ^3A_1$ для молекули формальдегіду є дозволеним за симетрією, але забороненим за мультиплетністю.

Приклади тестових завдань

1. Які типи переходів відбуваються при взаємодії молекули з електромагнітним випромінюванням оптичного діапазону?

Коливальні Обертальні Електронно-коливальні
Ядерні Спінові

2. У чому відмінність електронних спектрів атомів і молекул?

Немає відмінностей

Спектри атомів містять вузькі лінії, а молекул – широкі смуги

Спектри атомів містять широкі смуги, а молекул – вузькі лінії

У спектрах молекул інтенсивність смуг поглинання значно нижча

Вільні атоми взагалі не дають електронних спектрів

3. Яка ділянка спектру (у нм) електромагнітного випромінювання називається "оптичною"?

200-1000 200-400 400-800 800-1000 1000-10000

4. Який зв'язок між мультиплетністю (M) електронного стану та спіном електронів (s_i)?

Немає зв'язку $M = 2 \cdot \sum s_i + 1$ $M = 2 \cdot s_i + 1$
 $M = s_i + 2$ $s_i = 2 \cdot M + 1$

5. Як називається електронний стан, якщо сумарний спін електронів дорівнює 0?

Синглетний Моноглетний Дублетний
 Триплетний Нульовий

6. Як називається електронний стан, якщо сумарний спін електронів дорівнює 1?

Синглетний Моноглетний Дублетний
Триплетний Нульовий

7. У чому відмінність між електронними та вібронами переходами?

Під час вібронних переходів змінюється коливальний стан молекули

Немає відмінностей

Під час електронних переходів змінюється коливальна енергія молекули

Вібронні переходи супроводжуються зміною лише електронної енергії

Електронні переходи можуть бути і абсорбційними і емісійними

8. Скільки електронів одночасно можуть зазнати переходів при взаємодії частинки з фотоном?

Лише один Не більше двох Від одного до трьох
 Будь-яка кількість (залежно від енергії фотона) Жоден

9. Чи дозволений за симетрією та мультиплетністю електронний перехід ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_1$ для молекули формальдегіду?

10. Чи дозволений за симетрією та мультиплетністю електронний перехід ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_2$ для молекули хлорбензолу?

11. Чи дозволений за симетрією та мультиплетністю електронний перехід ${}^1A_1 \rightarrow {}^3B_2$ для молекули 1,3-дибромбензолу?

12. Чи дозволений за симетрією та мультиплетністю електронний перехід ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_1$ для молекули аніліну?

13. Чи дозволений за симетрією та мультиплетністю електронний перехід ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_2$ для молекули хлороформу?

14. Чи дозволений за симетрією та мультиплетністю електронний перехід ${}^1A_1 \rightarrow {}^3E$ для молекули хлорметану?

15. Чи дозволений за симетрією та мультиплетністю електронний перехід ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$ для молекули чотирхлористого вуглецю?

ДОДАТКИ

1. Таблиці характеристик найважливіших точкових груп симетрії

Неаксіальні групи

C_i	E	i	Базисні функції
A_g	1	1	R_x, R_y, R_z $x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$
A_u	1	-1	x, y, z

C_s	E	σ_n	Базисні функції
A'	1	1	x, y R_z x^2, y^2, z^2, xy
A''	1	-1	z R_x, R_y yz, xz

Група C_2

C_2	E	C_2	Базисні функції
A	1	1	z R_z x^2, y^2, z^2, xy
B	1	-1	x, y R_x, R_y yz, xz

Групи D_n

D_2	E	$C_3(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	Базисні функції
A	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2
B_1	1	1	-1	-1	z xy R_z
B_2	1	-1	1	-1	y xz R_y
B_3	1	-1	-1	1	x yz R_x

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$	Базисні функції
A_1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	z R_z
E	2	-1	0	(x, y) $(x^2 - y^2, xy); (xz, yz)$ (R_x, R_y)

Групи C_{nv}

C_{2v}	E	C_2	σ_{zx}	σ_{zy}	Базисні функції
A_1	1	1	1	1	z x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	xy R_z
B_1	1	-1	1	-1	x xz R_y
B_2	1	-1	-1	1	y yz R_x

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	Базисні функції
A_1	1	1	1	z $x^2 + y^2, z^2, 2z^2 - x^2 - y^2$
A_2	1	1	-1	R_z
E	2	-1	0	(x, y) $(x^2 - y^2, xy); (xz, yz)$ (R_x, R_y)

Група C_{2h}

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h	Базисні функції
A_g	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2, xy R_z
B_g	1	-1	1	-1	xz, yz R_x, R_y
A_u	1	1	-1	-1	z
B_u	1	-1	-1	1	x, y

Група T_d

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	Базисні функції
A_1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	R_x, R_y, R_z
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z) (xy, xz, yz)

ЗМІСТ

ВСТУП	3
1. Електромагнітне випромінювання. Спектральні лінії. Адсорбційні та емісійні переходи	4
2. Симетрія молекул. Таблиці характеристик. Розклад звідних представлень	9
3. Коливальна спектроскопія. Аналіз за симетрією нормальних коливань	13
4. Електронна спектроскопія. Визначення дозволених електронних переходів	17
Додатки	23

Методичні рекомендації до самостійної роботи з дисципліни
"Фізичні методи дослідження"
для студентів хімічного факультету

Формат 60x84/16. Папір друк.

Умовн. друк. арк. 1,5

Тираж 40 прим.

Львівський національний університет імені Івана Франка

79000, вул. Університетська, 1

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до Державного реєстру видавців,
виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції.

Серія ДК №3059 від 13.12.2007

Малий видавничий центр хімічного та фізичного факультетів