

## Общие вопросы спектроскопии

1. Вычислите отношение коэффициентов Эйнштейна A и B спонтанного и вынужденного испускания для перехода в микроволновом диапазоне с  $\lambda=3$  см.
2. Электронный спектр поглощения раствора вещества M представляет собой одну широкую полосу с неоднородно уширенным контуром, полушириной на полувысоте  $4233 \text{ см}^{-1}$  и коэффициентом экстинкции в максимуме  $\epsilon_{\text{max}}=1.54 \times 10^4 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Оцените интегральный коэффициент поглощения.
3. Частота столкновений молекул массы m в газе при давлении p задается выражением  $z = 4\sigma \cdot \frac{p}{kT} \sqrt{\frac{kT}{\pi m}}$ , где  $\sigma$  – сечение столкновения молекул.
  - Оцените уширение вращательной линии молекулы HCl при  $25^\circ\text{C}$  и 1 атм.
  - Определите диапазон давления газа (**не одно значение, а интервал!**), при котором уширение за счет столкновений станет пренебрежимо малым по сравнению с доплеровским уширением?
  - Оцените температуру, при которой доплеровское уширение станет пренебрежимо малым по сравнению с естественным уширением вращательной линии.

Известно, что сечение столкновения для молекул HCl  $\sigma=0.3 \text{ нм}^2$ , частота вращательного перехода  $\nu_0 = 20 \text{ см}^{-1}$ .

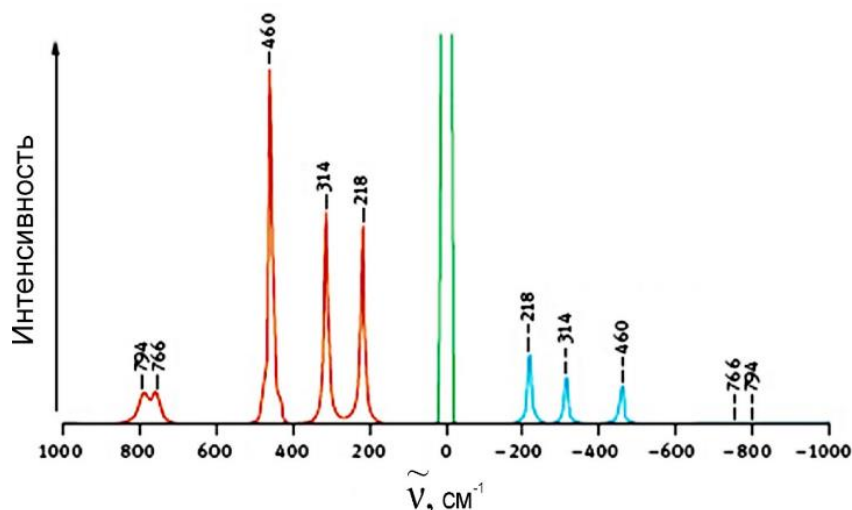
## Вращательная спектроскопия

1. Первые несколько линий во вращательном спектре молекулы аммиака имеют следующее расположение:  $19.95 \text{ см}^{-1}$ ,  $39.91 \text{ см}^{-1}$ ,  $59.86 \text{ см}^{-1}$ ,  $79.82 \text{ см}^{-1}$ . Известно, что углы между N-H связями равны между собой и равны  $106.7^\circ$ . Необходимо:
  - Рассчитать длину связи N-H.
  - Определить вращательный уровень с максимальной заселенностью при температуре 298 K.
2. Рассчитайте степень симметрии молекулы  $\text{NO}_2$  и определите тип волчка, если  $\angle\text{ONO}=134.3^\circ$ , а длина связи  $119.7 \text{ пм}$ .

## Колебательная спектроскопия

1. Определить и обосновать, какие из приведенных молекул полностью или частично активны в ИК-спектрах поглощения:  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{OCS}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ .
2. По колебательно-вращательному ИК-спектру молекулы HCl (найти в любой базе спектров, например, NIST, привести ссылку и изображение) оценить длину связи молекулы в основном и в первом колебательных состояниях.
3. Покажите, что для расстояния между максимумами неразрешенной вращательной структуры колебательной полосы выполняется  $\Delta\nu \sim \sqrt{T}$ , и найдите приближенное значение вращательной постоянной B.
4. Фундаментальный колебательный переход в молекуле  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  имеет частоту  $2143 \text{ см}^{-1}$ , а первый обертоном –  $4260 \text{ см}^{-1}$ . Рассчитайте положение второго обертона.
5. Для молекулы транс-1,2-дихлорэтен  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$  определить:
  - полное число колебаний и их симметрию;
  - какие колебания активны в ИК, а какие в КР-спектрах;
  - сколько линий будет наблюдаться в ИК и КР спектрах;
  - степень деполяризации колебаний, разрешенных в КР, пояснить ответ.
6. Вам дан колебательный спектр молекулы  $\text{CCl}_4$ . Известно, что линия на  $460 \text{ см}^{-1}$  полностью поляризована, а остальные линии деполаризованы. Определить к какому типу относится данный спектр (поглощение, рассеяние, испускание...), а также определить симметрию колебаний каждой линии этой молекулы.

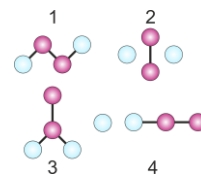
Почему не наблюдается резонанс Ферми между первым обертоном линии на  $218 \text{ см}^{-1}$  и основным тоном на  $460 \text{ см}^{-1}$ ?



7. Белок гемэритрин отвечает за связывание и перенос молекул кислорода в крови некоторых беспозвоночных. Каждая молекула белка имеет два иона железа  $Fe^{2+}$  которые расположены очень близко друг к другу и действуют вместе, связывая одну молекулу  $O_2$ . Группа  $Fe_2O_2$  окисленного гемэритрина окрашена и имеет электронную полосу поглощения на 500 нм.

а) Почему для исследования связывания кислорода с гемэритрином удобнее использовать резонансную КР-спектроскопию, а не обычную КР-спектроскопию или ИК-спектроскопию поглощения?

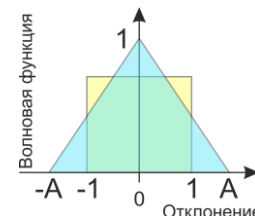
б) Резонансный КР-спектр гемэритрина, смешанного с молекулами  $^{16}O^{18}O$ , имеет две полосы, которые могут быть отнесены к валентной моде О-О связанного кислорода. Приведите рассуждения, как это наблюдение может быть использовано для исключения одной или более из четырех предложенных схем связывания  $O_2$  (обозначен розовым) с  $Fe_2$ -сайтом гемэритрина (обозначен голубым).



### Электронная спектроскопия

1. Предполагая, что колебательные волновые функции могут быть аппроксимированы прямоугольником и треугольником, показанными на рисунке справа и центрированными на равновесных длинах связи состояний, найдите фактор Франка-Кондона.

2. Молекула HCl хорошо описывается потенциалом Морза с  $De=5.33$  эВ,  $\tilde{\nu} = 2989.7$   $cm^{-1}$  и  $\alpha_e \tilde{\nu} = 52.05$   $cm^{-1}$ . Предполагая, что потенциал не изменяется при дейтерировании, определите энергию диссоциации ( $D_0$ ) молекулы DCl.



### Литература (в порядке полезности для решения задач):

- *Atkins P., Paula J.* «Physical Chemistry», OUP Oxford; 9th edition, 2009.
- *Hollas J.M.* «Modern Spectroscopy», 4th Ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2004.
- *Ельяшевич М. А.*, «Атомная и молекулярная спектроскопия», Изд. 2-е. – М.: Эдиториал УРСС, 2001.
- *Наберухин Ю.И.*, «Лекции по молекулярной спектроскопии» (Спецкурс для студентов-физиков НГУ), – НГУ, Новосибирск, 1973.