

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І. І. МЕЧНИКОВА
ФАКУЛЬТЕТ ХІМІЇ ТА ФАРМІЦІЇ

А. Ф. Тимчук

МІКРОХВИЛЬОВА СПЕКТРОСКОПІЯ

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до практичних занять з дисципліни «Фізичні методи
дослідження речовин» для студентів 3 курсу за спеціальністю 014
Середня освіта (Хімія), 102 Хімія

ОДЕСА
ОНУ
2021

УДК 544.03

T41

Рецензенти:

В. В. Менчук, кандидат хімічних наук, доцент кафедри фізичної та колоїдної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова;

А. С. Труба, кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної хімії та хімічної екології Одеського національного університету імені І. І. Мечникова.

Рекомендовано до друку вченою радою
факультету хімії та фармації ОНУ імені І. І. Мечникова.

Протокол № 6 від 21.12.2020 р.

Тимчук А. Ф.

T41 Мікрохвильова спектроскопія : метод. вказівки до практичних занять з дисципліни «Фізичні методи дослідження речовин» для студентів 3 курсу за спеціальністю 014 Середня освіта (Хімія), 102 Хімія / А. Ф. Тимчук. – Одеса: Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2021. – 26 с.

Методичні вказівки складено відповідно до програми з дисципліни «Фізичні методи дослідження речовин». Дисципліна включає курс лекцій та практичні заняття. Згідно з розділами лекційного курсу, методичні вказівки містять теоретичні уявлення з розділу мікрохвильова спектроскопія, що потребують більш детального вивчення, програму курсу, питання для самостійного контролю, завдання.

Для студентів 3 курсу за спеціальністю 014 Середня освіта (Хімія), 102 Хімія.

© Тимчук А. Ф., 2021

© Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, 2021

ЗМІСТ

	С.
ВСТУП	4
ЗМІСТ НАВЧАЛЬНОЇ ДИСЦИПЛІНИ	5
Розділ 1. ОПТИЧНІ СПЕКТРАЛЬНІ МЕТОДИ.....	10
Розділ 2. ОБЕРТАЛЬНІ СПЕКТРИ ДВОХАТОМНИХ МОЛЕКУЛ	12
Розділ 3. ПРАВИЛА ВІДБОРУ І ОБЕРТАЛЬНІ СПЕКТРИ ПОГЛИНАННЯ.....	16
Розділ 4. ПРАКТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ ОБЕРТАЛЬНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ.	18
Питання для самоконтролю.....	20
Завдання для самостійного опрацювання.....	21
Додаток.....	23
Список використаної літератури.....	24

ВСТУП

Методичні вказівки призначені до дисципліни «Фізичні методи дослідження речовин», що вивчається на 3 курсі студентами спеціальностей 014 Освіта (Хімія); 102 Хімія на факультеті хімії та фармації Одеського національного університету імені І. І. Мечникова. Призначені для самостійної та аудиторної роботи за темою «Оптичні спектральні методи. Мікрохвильова спектроскопія». Зміст методичного видання дозволить студентам більш детально вивчити один з найважливіших розділів предмету – оптичні спектральні методи, а саме, обертальну спектроскопію та її використання.

Фізичні методи дослідження – це методи, що ґрунтуються на взаємодії випромінювання, поля чи потоку частинок з речовиною. Результати такої взаємодії дають цінну інформацію про досліджуваний об'єкт. Отже, в основі фізичних методів дослідження є теорія взаємодії випромінювання, поля чи потоку частинок з речовиною, в результаті чого змінюються ті чи інші властивості речовини та її молекул.

Кожен метод має пряме та обернене завдання. Пряме завдання методу – це визначення результату взаємодії випромінювання, поля чи потоку частинок з речовиною, яка володіє певною сукупністю фізичних властивостей. На основі реалізації прямого завдання розробляється теорія методу. Обернене завдання методу – це визначення фізичних властивостей речовини або параметрів її молекул на основі експериментально виміряного результату її взаємодії з випромінюванням, полем чи потоком частинок. Завдання полягає в інтерпретації результатів експерименту фізичного методу. Оцінюють характеристики методу – чутливість, точність, доступність, практичність. В кожному конкретному фізичному методі проявляються лише певні властивості речовини. Тому, для підвищення надійності результатів та для визначення повного набору властивостей, необхідно враховувати додаткову інформацію про об'єкт, одержану іншими методами. Інакше кажучи, неможливо абсолютно надійно і однозначно розрахувати потрібний параметр

досліджуваного об'єкта на основі результату, одержаного певним фізичним методом.

ЗМІСТ НАВЧАЛЬНОЇ ДИСЦИПЛІНИ

Предметом дисципліни є сучасні фізичні методи дослідження хімічних речовин, які базуються на взаємодії молекул, атомів, ядер та електронів речовини з електромагнітним полем, випромінюванням чи пучками елементарних частинок.

Місце навчальної дисципліни в структурі освітнього процесу: курс «Фізичні методи дослідження речовин» відіграє велике значення в підготовці майбутніх спеціалістів викладачів хімії. Він є теоретичною основою для вивчення явищ та процесів у хімічних сполуках, що визивають випромінювання різної природи. Для засвоєння дисципліни студенти використовують базові знання та вміння, які набули при вивченні навчальних дисциплін: «Вища математика», «Фізика», «Загальна хімія», «Неорганічна хімія», «Аналітична хімія», «Квантова хімія», «Будова речовини».

Розуміння теоретичних та практичних основ фізичних методів дослідження речовин в хімії необхідно для вивчення розділів фізичної, органічної та колоїдної хімії, для майбутнього виконання професійних теоретичних та прикладних завдань.

Мета навчальної дисципліни: засвоєння студентами теоретичних основ фізичних методів дослідження: ЯМР, ІЧ, електронної, ЕПР і мас-спектроскопії, одержання практичних навичок з інтерпретації відповідних спектрів і їх використання для встановлення складу і будови хімічних сполук.

В результаті вивчення дисципліни «Фізичні методи дослідження речовин» студент повинен:

знати:

характеристики, особливості та можливості практичного використання основних фізичних методів дослідження – ЯМР, ІЧ, електронної, ЕПР і мас-спектроскопії;

вміти:

- здійснювати інтерпретацію спектрів ЯМР, ІЧ, електронної, ЕПР і мас-спектроскопії;
- розв'язувати типові задачі: на підставі даних декількох фізичних методів дослідження запропонувати склад та будову хімічної сполуки; охарактеризувати експериментально отримані спектри, знаючи структурну формулу сполуки; ідентифікувати хімічні сполуки та аналізувати багатофазні зразки фізичними методами;
- оцінювати можливості сучасних методів дослідження для встановлювання будови неорганічних, координаційних, органічних сполук або полімерів.

Предмет включає наступні розділи:

Тема 1. Вступ. Предмет і завдання дисципліни, загальні питання, термінологія. Загальна характеристика і класифікація фізичних методів дослідження. Чутливість і роздільна здатність методу, характеристичний час. Характеристики спектральних приладів: спектроскоп, спектрограф, спектрофотометр. Кутова та лінійна дисперсія, роздільна здатність спектрального приладу. Елементи спектральних приладів: призми, дифракційні решітки, джерела світла, приймачі випромінювання; матеріали, що використовуються для їх виготовлення. Методики спектральних досліджень твердих, рідких та газоподібних речовин. Однопроменеві та двохпроменеві спектрофотометри, спектрофлуориметри.

Тема 2. Електромагнітні хвилі та їх властивості. Шкала електромагнітних хвиль. Фізичні властивості атомів та молекул. Взаємодія випромінювання з речовиною: поглинання, випромінювання, розсіяння електромагнітних хвиль. Пряма та обернена задачі фізичних методів. Класифікація фізичних методів дослідження. Основні фізичні методи: дифракційні, спектральні, резонансні (магнітні та електричні) методи.

Тема 3. Методи визначення електричних дипольних моментів молекул. Електричний дипольний момент молекули.

Поведінка молекули в зовнішньому статичному електричному полі та змінному електромагнітному полі. Орієнтаційна поляризація молекул. Діелектрика в електричному полі. Вимірювання діелектричної проникності діелектриків – метод діелькометрії. Вимірювання показника заломлення діелектрика. Визначення електричних дипольних моментів речовин, що знаходяться в пароподібному та рідкому агрегатному стані. Відхилення молекулярного пучка в однорідному електричному полі. Метод електричного резонансу. Використання даних по дипольних моментах в хімії.

Тема 4. Методи коливальної молекулярної спектроскопії. Інфрачервона (ІЧ) спектроскопія та спектроскопія комбінаційного розсіяння (КР) світла. Теоретичні основи спектральних методів. Поділення енергії молекул на складні. Основні типи спектрів. Виникнення коливних ІЧ та КР-спектрів. Коливання молекул. Коливальні спектри гармонічного та ангармонічного осцилятора. Коливальні спектри багатоатомних молекул. Класифікація нормальних коливань. Групові та характеристичні частоти. Положення та інтенсивність смуг поглинання в ІЧ-коливних спектрах. Врахування симетрії молекул. Симетрія нормальних коливань. Типи симетрії нормальних коливань. Аналіз та інтерпретація коливних спектрів. Визначення симетрії та структури молекул. Вплив агрегатного стану речовини на її коливні спектри. ІЧ-поглинання іонними та ковалентними кристалами, напівпровідниками. Розсіювання світла. Спектроскопія КР.

Застосування ІЧ-спектроскопії та спектроскопії КР: ідентифікація речовин, кількісний аналіз. Вивчення міжмолекулярної взаємодії, асоціатів з водневими зв'язками, адсорбційних поверхневих комплексів. Порівняння ІЧ та КР-спектроскопії.

Тема 5. Мікрохвильова спектроскопія. Обертальні спектри двохатомних молекул. Енергія обертальних стаціонарних рівнів (сферичний вовчок, симетричний вовчок, лінійна молекула). Правила відбору. Обертальні спектри поглинання. Геометричні параметри

молекул та обертальні спектри. Визначення електричних дипольних моментів та геометричних параметрів молекул з даних мікрохвильових спектрів поглинання. Дослідження внутрішнього обертання та інверсії молекул. Апаратура та методика експерименту в мікрохвильовій обертальній спектроскопії.

Тема 6. Електронні спектри поглинання та випромінювання молекул. Внутришньомолекулярні фотофізичні процеси. Типи електронних переходів та їх прояв в насичених та ненасичених органічних сполуках. Хромофорно-ауксохромна теорія забарвлення органічних сполук. Спектри поглинання видимого та УФ-випромінювання, зв'язок з будовою молекул. Закон Бугера-Ламберта-Бера, молярний коефіцієнт поглинання. Фактори, що спричиняють відхилення від закону Бугера-Ламберта-Бера. Інтенсивності електронних переходів. Спектри поглинання спряжених систем та просторові ефекти в електронних спектрах поглинання. Вплив замісників на електронні спектри молекул. Батохромний та гіпсохромний зсув смуг поглинання в електронних спектрах.

Вплив міжмолекулярної взаємодії на електронні спектри. Специфічна та неспецифічна сольватації, їх спектральний прояв. Водневий зв'язок та його вплив на електронні спектри поглинання. Комплекси з переносом заряду (КПЗ), резонанс структур. Поява смуг поглинання КПЗ, вплив на них структури взаємодіючих молекул. Застосування електронних спектрів поглинання. Якісний аналіз та ідентифікація речовини. Кількісний аналіз. Знаходження термодинамічних характеристик асоціативних взаємодій.

Процеси дезактивації поглиненої енергії. Флуоресценція та фосфоресценція. Теоретичні основи фотолюмінісцентного аналізу. Спектри люмінесценції. Практичне застосування люмінесцентної спектроскопії.

Тема 7. Метод електронного парамагнітного резонансу (ЕПР). Фізичні основи методу ЕПР. g-Фактор та його значення. Надтонке розщеплення сигналу ЕПР при магнітній взаємодії неспареного електрону з одним та декількома ядрами. Число

компонент мультиплету, розподіл інтенсивності. Константа надтонкої взаємодії (ЗТВ). Спін-спіновий обмін в парамагнітних системах та його прояв в спектрах ЕПР. Застосування методу ЕПР в хімії. Визначення вільних радикалів та інших парамагнітних центрів. Дослідження кінетики хімічних реакцій за участю вільних радикалів. Використання методу спінових міток в хімії, біології, медицині. Блок-схема спектрометру ЕПР. Методика проведення експерименту.

Тема 8. Спектроскопія ядерного магнітного резонансу (ЯМР). Фізичні основи ЯМР (протонного резонансу). Умова резонансу. Релаксаційні процеси та ширина сигналу. Хімічний зсув сигналів ЯМР. Вплив різних факторів (замісники, молекулярні магнітні та електричні поля, взаємодія електронів через простір) на хімічний зсув сигналів ЯМР.

Спін-спінова взаємодія ядер. Константи спін-спінової взаємодії. ЯМР високої роздільної здатності. Пряма та непряма спін-спінова магнітна взаємодія. Визначення типу спектру. Аналіз спектрів ЯМР першого порядку. ЯМР на ядрах ^{13}C , ^{14}N , ^{19}F , ^{31}P . Дослідження делокалізації електронної та спінової густини. Динамічні ефекти в спектрах ЯМР. Протонний обмін та його вплив на спектри протонного резонансу. Методика експерименту ЯМР. Блок-схема спектрометру ЯМР.

Тема 9. Іонізаційні методи. Метод мас-спектрометрії. Методи іонізації молекул: електронний удар, фотоіонізація, електричне поле, хімічна іонізація. Принципова схема мас-спектрометру Демстера. Одержання іонних мас-спектрів. Мас-спектрометри секторного типу та із фіксацією часу польоту. Визначення масових чисел. Застосування мас-спектрометрії. Аналіз мас-спектрів та встановлення кореляції між мас-спектрами і молекулярною структурою речовини.

Розділ 1. ОПТИЧНІ СПЕКТРАЛЬНІ МЕТОДИ

Обертальна, коливальна та електронна спектроскопія базуються на квантовій теорії світла, в основі якої лежить квантова механіка і її основні постулати.

I постулат Бора: будь-яка атомна або молекулярна система є стійкою лише в певних станах, які називають стаціонарними. Кожному стаціонарному стану відповідає певна енергія, що не випромінюється і не поглинається. Перехід з одного стаціонарного стану в інший відбувається стрибком. При стрибкоподібній зміні енергії системи вона поглинає або випромінює електромагнітну енергію.

II постулат Бора визначає величину енергії (випромінюваного або поглиненого кванта енергії), що виникає при переході між стаціонарними станами з енергіями E_2 і E_1 , що дорівнює:

$$\Delta E = h\nu = E_2 - E_1. \quad (1)$$

Стаціонарний рівень енергії мінімальної величини з можливих для даної молекули прийнято називати основним рівнем (основним станом), всі інші – збудженими рівнями (станами). Переходи між стаціонарними рівнями енергії можуть бути радіаційними і безвипромінюваними. У першому випадку молекула поглинає, випромінює або розсіює енергію, створюючи спектр, у другому має місце процес обміну енергією між різними системами (зіткнення, хімічна реакція) або між різними енергетичними станами всередині однієї молекули.

Переходи між стаціонарними станами як у випромінюванні, так і в поглинанні енергії молекулою, відбуваються за певними правилами – правилами відбору.

Рух частинок, що утворюють молекулу, є більш складним, ніж в атомі. Поряд з рухом електронів (валентних і локалізованих близько ядер) в молекулі може відбуватися зміна відносного розташування ядер, а також періодична зміна орієнтації молекули в просторі як цілого. Вказані види руху породжують, відповідно, електронні, коливальні і обертальні спектри. Відповідно до сучасних уявлень,

повна енергія молекули в будь-якому стаціонарному стані з енергією E може бути представлена у вигляді суми енергій електронного, коливального та обертового рухів.

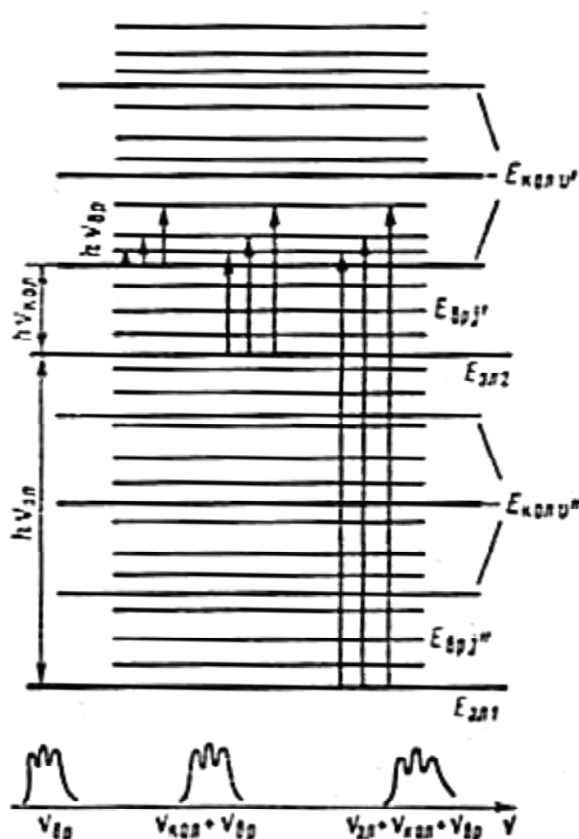


Рис. 1. Схема виникнення обертових, коливально-обертових і електронно-коливально-обертових переходів і відповідних їм спектрів поглинання

$$E = E_{\text{ел}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{об}}. \quad (2)$$

Теорія і експеримент показують, що електронна енергія молекули значно перевищує коливальну, а коливальна – обертову, тобто $E_{\text{ел}} \gg E_{\text{кол}} \gg E_{\text{об}}$.

Якщо виразити кожен з енергій в ккал / моль, то $E_{\text{ел}} \sim 100$ ккал / моль, $E_{\text{кол}} \sim 1 \div 10$ ккал / моль, $E_{\text{об}} \sim 0.01 \div 0.1$ ккал / моль. Ці відмінності в порядку величини різних енергій призводять до того, що електронні, коливальні і обертові спектри різко відрізняються по положенню на шкалі частот. З огляду на можливість взаємодії

різних видів руху, попередню рівність слід переписати в більш строгому вигляді:

$$E = E_{\text{ел}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{об}} + E'_{\text{ел.кол}} + E'_{\text{ел.об}} + E'_{\text{кол.об}} \quad (3)$$

де E' – енергії відповідних взаємодій.

Таким чином, повна енергія молекули в загальному випадку відповідає деякому електронно-коливально-обертальному стану молекули. При цьому величина енергії при квантовому переході в молекулі згідно з II постулатом Бора буде дорівнювати різниці енергій стаціонарних станів, між якими відбувається перехід:

$$h\nu = E_2 - E_1 = \Delta E_{\text{ел}} + \Delta E_{\text{кол}} + \Delta E_{\text{вр}} \quad (4)$$

Чисто обертальний спектр молекули ми отримаємо за умови, що $\Delta E_{\text{ел}} = 0$ і $\Delta E_{\text{кол}} = 0$. У цьому випадку обертальний спектр розташується в мікрохвильовій області шкали електромагнітних хвиль. Якщо тільки $\Delta E_{\text{ел}} = 0$, матимемо коливально-обертальний спектр, розташований в більш високочастотній області. У найбільш загальному випадку, при якому зміна всіх видів енергії відмінна від нуля, виходить складний електронно-коливально-обертальний спектр, що лежить вже в ультрафіолетовій або видимій областях спектра. Таким чином, при певних умовах можливе отримання інформації про характер обертального руху в інфрачервоній, видимій і ультрафіолетовій областях шкали електромагнітних хвиль.

Розділ 2. ОБЕРТАЛЬНІ СПЕКТРИ ДВОХАТОМНИХ МОЛЕКУЛ

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 так званих 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.

Обертальна спектроскопія займає чільне місце серед методів дослідження будови саме вільних молекул, 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. Вона з'явилася у середині ХХ століття, коли винайшли джерела радіохвиль з частотою 10-40 ГГц, у цій ділянці частот спостерігаються чисто обертальні переходи у молекулах.

Вільне обертання молекул можливо тільки в газовій фазі, де їх зіткненням навіть при підвищенні тиску можна знехтувати. Вирази для стаціонарних рівнів тіла, що обертається, можна розглянути на прикладі жорсткого ротатора. Жорсткий ротатор – це дві точкові маси m_1 і m_2 , що знаходяться на фіксованій відстані r_e одна від одної (рівноважна між'ядерна відстань), що не змінюється в процесі обертання. Енергія обертання однієї осі ротатора дорівнює його кінетичній енергії:

$$E_{об}^x = \frac{I_x \omega_x^2}{2} \quad (5)$$

або при обертанні щодо трьох осей координат:

$$E_{об} = \frac{I_x}{2} \omega_x^2 + \frac{I_y}{2} \omega_y^2 + \frac{I_z}{2} \omega_z^2 \quad (6)$$

де I_x , I_y , I_z – моменти інерції молекули відносно осей x , y , z ;

ω_x , ω_y , ω_z – кутова швидкість молекули щодо відповідних координатних осей.

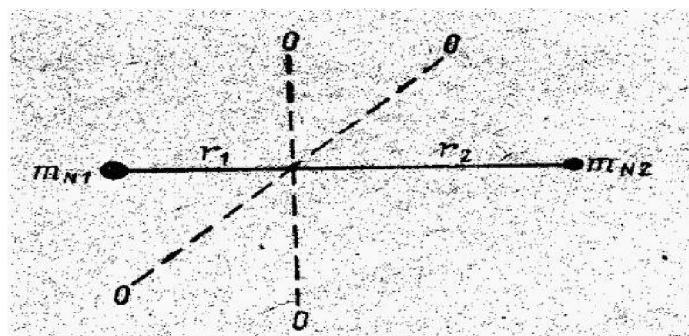


Рис. 2. Модель жорсткого ротатора

З огляду на те, що кутовий момент обертання $J = I\omega$, повна енергія обертання запишеться у вигляді:

$$E_{\text{об}} = \frac{J_x^2}{2I_x} + \frac{J_y^2}{2I_y} + \frac{J_z^2}{2I_z} \quad (7)$$

Енергія обертального руху – величина квантована, однак спільного рішення рівняння Шредінгера для обертального руху немає. Це рівняння вирішують для кожного випадку обертання молекули окремо.

Розглянемо енергію обертання і обертальні спектри для наступних випадків:

1. Сферична дзига;
2. Симетрична дзига;
3. Лінійна молекула.

1. Сферична дзига. До молекул типу сферичної дзиги відносяться ті, що мають рівні моменти інерції щодо всіх осей: $I_x = I_y = I_z = I$. Тоді вираз для повної енергії обертання запишеться наступним чином:

$$E_{\text{об}} = \frac{J^2}{2I}, \quad (8)$$

де $J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$ – квадрат моменту кількості руху, який квантується.

Унаслідок квантування енергії величина J^2 може приймати строго певні значення: ця величина обмежена значеннями:

$$\hbar[j(j+1)]^{1/2}$$

де $\hbar = h / 2\pi$ – постійна Планка, $j = 0, 1, 2 \dots$ – квантові числа.

З урахуванням квантування повна енергія стаціонарного стану обертального руху молекули типу сферичної дзиги запишеться у вигляді:

$$E_{об} = \frac{\hbar^2}{2I} [j(j + 1)], \quad (9)$$

або
$$E_{об} = B_j(j + 1) \quad (10)$$

де $B = \frac{\hbar^2}{2I}$ – обертальна постійна, $j = 0, 1, 2 \dots$.

2. Симетрична дзига. У цих молекулах моменти інерції щодо двох координатних осей рівні, але не рівні моменту інерції молекули відносно третьої осі: $I_x = I_y = I_{\perp}$, $I_z = I_{\parallel} \neq I_x, I_y$. Прикладом симетричної дзиги може бути циліндр, що обертається навколо осі, яка збігається з віссю симетрії, – осі z , а осі x і y перпендикулярні їй (паралельний і перпендикулярний напрямки взяті щодо осі симетрії z). Тоді для повної обертальної енергії симетричної дзиги можна записати:

$$E_{об} = J_x^2 / 2I_{\perp} + J_y^2 / 2I_{\perp} + J_z^2 / 2I_{\parallel} \quad (11)$$

З огляду на умови квантування для квадрата моменту кількості руху ($J^2 = \hbar^2 j(j + 1)$) і квадрата його проекції на вісь симетрії дзиги ($J_z^2 = \hbar^2 k^2$), при квантових числах $j = 0, 1, 2 \dots$, $k = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \pm j$, повна енергія обертання симетричної дзиги запишеться у вигляді:

$$E_{вр} = B_j(j + 1) + (A - B)k^2 \quad (12)$$

де $A = \hbar^2 / 2I_{\perp}$ і $B = \hbar^2 / 2I_{\parallel}$ – обертальні постійні.

3. Лінійна молекула. У першому наближенні розглядають обертання ізольованої двохатомної молекули як обертання жорсткого ротатора. Така система з двох мас володіє двома обертальними ступенями свободи щодо осей, що проходять через її центр ваги перпендикулярно міжатомній рівноважній відстані r_e .

Рівноважна відстань $r_e = r_1 + r_2$, де r_1 і r_2 – відстані мас m_1 і m_2 відповідно від центра ваги молекули.

Момент інерції двохатомних молекули дорівнює:

$$I = Mr_e^2, \quad (13)$$

де M – наведена маса молекули, що дорівнює $M = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$.

Двохатомна молекула має всього дві осі обертання, енергія її стаціонарних рівнів запишеться у вигляді:

$$E_{об} = \frac{J_x^2}{2I_x} + \frac{J_y^2}{2I_y} \quad (14)$$

Оскільки в таких молекулах $I_x = I_y = I$, а квадрат повного моменту кількості руху дорівнює $J^2 = J_x^2 + J_y^2$, повна оберտальна енергія лінійної молекули дорівнює:

$$E_{об} = B_j(j + 1), \quad (15)$$

де $B = \hbar^2 / 2I$ – оберտальна постійна, а $j = 0, 1, 2 \dots$.

Розділ 3. ПРАВИЛА ВІДБОРУ І ОБЕРТАЛЬНІ СПЕКТРИ ПОГЛИНАННЯ

Коефіцієнт поглинання, що характеризує здатність речовини поглинати енергію, отримують на основі квантової теорії випромінювання. У мікрохвильовій області вираз коефіцієнта поглинання є складною функцією, яка залежить від квадрата частоти переходу, форми спектральної лінії, температури, заселеності нижнього рівня енергії і квадрата матричного елемента дипольного моменту переходу:

$$\gamma_v \sim |\langle \psi_i | \mu | \psi_j \rangle|^2 = |\mu_{ij}|^2, \quad (16)$$

де γ_v – коефіцієнт поглинання; ψ_i і ψ_j – хвильові функції молекули в станах i і j , між якими відбувається перехід, μ – оператор дипольного моменту переходу. Звідси випливає, що поглинання буде відсутнє у молекул, які не мають дипольного моменту. Тому молекули типу O_2 , N_2 , CH_4 , C_2H_5 , C_6H_6 не дадуть чисто оберտального спектра поглинання в мікрохвильовій області. Таким чином, наявність власного дипольного моменту молекули є головним правилом відбору

для обертальних спектрів. Оскільки відносна інтенсивність ліній в обертальному спектрі визначиться, перш за все, розподілом молекул по обертальним стаціонарним рівням енергії, яке, у свою чергу, визначається законом Максвелла-Больцмана, навіть при $\mu_0 \neq 0$ перехід між обертовими стаціонарними станами в спектрі може не проявитися через його малу інтенсивність.

Відомі випадки, коли чисто обертальний спектр був відсутній у молекул з власним дипольним моментом $\mu_0 \neq 0$. Це можливе, оскільки переходи між обертальними стаціонарними станами можуть бути забороненими через властивості симетрії хвильових функцій станів, між якими відбувається перехід. У разі багатоатомних молекул чисто обертальним спектром можуть володіти не тільки полярні молекули, але і ті, у яких електричний дипольний момент з'являється при коливаннях, наприклад, CO_2 або CS_2 .

При утворенні обертального спектра крім основного правила відбору діє ще і специфічне. Специфічним правилом відбору для молекул типу сферичної дзиги і лінійних молекул є правило, згідно з яким дозволені переходи тільки між сусідніми рівнями, тобто $\Delta j = \pm 1$.

Специфічне правило відбору для дозволених переходів між стаціонарними рівнями симетричної дзиги вимагає, щоб:

$$\Delta j = \pm 1 \text{ при } \Delta k = 0. \quad (17)$$

З виразів для обертальної енергії і правил відбору для дозволених переходів впливає, що в обертальному спектрі двохатомних молекул відстань між лініями спектра дорівнює $2B$. Знаючи, для якої молекули досліджують обертальний спектр, з положення спектральних ліній можна визначити обертальну постійну $B = \hbar^2/2I$. Знаючи обертальну постійну, можна обчислити момент інерції молекули I . Якщо відомо, з якою молекулою маємо справу, можна розрахувати її наведену масу M , а потім і рівноважну міжатомну відстань r_e :

$$I = \frac{\hbar^2}{2B}, \quad \text{так як } I = Mr_e^2, \\ \text{звідки } r_e = (\hbar^2/2BM)^{1/2} \quad (18)$$

Для трьохатомних молекул типу H_2O , H_2S , SO_2 знання обертальних постійних для нульового обертального рівня буває достатнім, щоб визначити такі структурні параметри, як рівноважні відстані і валентний кут.

Розділ 4. ПРАКТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ ОБЕРТАЛЬНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

Компоненти обладнання для обертальної спектроскопії такі ж як у інших спектральних методів: джерело випромінювання, що забезпечує паралельний та монохроматичний потік; ємкість для досліджуваного зразка; детектор. Однак, діапазон електромагнітного випромінювання (10-40 ГГц) та особливості переходів у молекулах накладають деякі специфічні вимоги до обладнання. Замість джерела неперервного спектру і монохроматора, який виділяє потрібну вузьку ділянку (монохроматичний потік) тут використовують пристрої, які безпосередньо генерують високомонохроматичне електромагнітне випромінювання. Обертальну спектроскопію, з урахуванням цього, можна віднести до електронних спектральних методів, а не оптичних.

Як джерело надвисокочастотного монохроматичного випромінювання переважно використовують спеціальну лампу – клістрон – електровакуумний пристрій для генерування електромагнітного випромінювання надвисокочастотного діапазону, ґрунтується на перетворенні постійного потоку електронів у змінний. Регулювання частоти випромінювання у клістріні 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 замість клістрону напівпровідникові генератори високочастотного випромінювання. Техніка надвисокочастотного випромінювання активно вдосконалюється. 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), побутові мікрохвильові печі (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 пристроїв.

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. Компоненти повітря поглинають у робочому діапазоні частот, тому хвилевід має бути герметичним та вакуумованим.

Для вимірювання обертового спектру досліджувана речовина повинна перебувати у газоподібному стані при дуже низькому тиску ($\sim 0,01$ мм рт. ст.), він потрібен щоб забезпечити велике значення вільного пробігу молекул, мінімізувати міжмолекулярну взаємодію. Мікрохвильова спектроскопія досліджує лише газоподібні речовини (рідкі/тверді речовини з тиском насиченої пари до $\sim 0,01$ мм рт. ст.). Тому зразок розташовують між слюдяними віконцями спеціальної герметичної ємкості, з якої попередньо відкачують повітря.

Для реєстрації інтенсивності радіочастотного випромінювання здебільшого використовують гетеродинний радіодетектор, принцип роботи якого такий же, як в звичайних радіоприймачах. Підсилений сигнал детектора потрапляє на самописець або в комп'ютер.

Спектрметри 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 ізотопнозаміщених молекул з їхнім природнім ізотопним розподілом (див. Додаток). Для дослідження малостійких сполук використовують швидкісні імпульсні фур'є-спектрометри.

Питання для самоконтролю

1. Які принципи квантової механіки лежать в основі спектральних методів дослідження речовини?
2. На якій підставі можливо поділ енергії молекул на частини? Які типи спектрів породжує цей поділ?
3. В яких частинах шкали електромагнітних хвиль розташовані чисто обертальні, коливальні та електронні спектри молекул?
4. Запишіть і поясніть вираз для повної енергії обертальних стаціонарних рівнів молекули.
5. Що таке приведена маса молекули? Чому дорівнює наведена маса двохатомних молекули? Що таке елементарна маса і чому вона дорівнює?
6. Поясніть, що таке момент інерції тіла, що обертається і в яких одиницях він вимірюється?
7. Поясніть, що таке момент кількості руху тіла, що обертається. Які одиниці його вимірювання?
8. Що таке сферична дзига? Наведіть приклади молекул цього типу.
9. Запишіть і поясніть вираз для енергії стаціонарного рівня енергії сферичної дзиги. В яких одиницях вимірюється обертальна постійна?
10. Що таке симетрична дзига? Наведіть приклади молекул, що відносяться до цього типу.
11. Запишіть і поясніть вираз для енергії стаціонарного рівня енергії молекули типу симетричної дзиги.
12. Лінійні двохатомні молекули. Запишіть і поясніть вираз для енергії стаціонарного рівня лінійної молекули.

13. Як зручно представити графічно енергетичну схему стаціонарних обертальних рівнів молекул?

14. Основне і специфічне правило відбору для дозволених переходів в молекулах типу сферичної дзиги і лінійних двохатомних молекул.

15. Основне і специфічне правила відбору для дозволених переходів в молекулах типу симетричної дзиги.

16. Чи впливатиме напрямок обертання щодо осі симетрії молекули на величину повної енергії обертання молекули?

Завдання для самостійного опрацювання

Завдання 1. Лінії обертального спектра поглинання газоподібної молекули $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ мають таке положення (в см^{-1}): 83.32, 104.13, 124.73, 145.37, 165.89, 186.23, 206.60, 226.86. Визначте момент інерції і довжину зв'язку в молекулі $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$.

Завдання 2. Чим пояснюється розбіжність в характері спектра поглинання однієї й той самої речовини в різних областях спектра (мікрохвильова, ІК-, видима і УФ-області)?

Завдання 3. Запропонуйте положення ліній мікрохвильового поглинання для молекули DCl ($^2\text{H}^{35}\text{Cl}$) на основі даних (в см^{-1}): 83.32, 104.13, 124.73, 145.37, 165.89, 186.23, 206.60, 226.86.

Завдання 4. Чисто обертальний спектр молекули $^1\text{H}^{128}\text{I}$ складається з серії ліній, розташованих на відстані 13.10 см^{-1} один від одного. Яка довжина зв'язку H-I ?

Завдання 5. Для молекули $^{63.65}\text{Cu}^{79.90}\text{Br}$ переходи між рівнями з $j = 13 \rightarrow 14$, $j = 14 \rightarrow 15$, $j = 15 \rightarrow 16$ дають смуги в обертальному спектрі, розташовані на 84421.34, 90449.25, 96476.72 МГц. Знайдіть обертальну постійну і довжину зв'язку Cu-Br .

Завдання 6. У мікрохвильовому діапазоні $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{38}\text{S}$ спостерігають лінії на 24.32592, 36.48882, 48.65164, 60.81408 ГГц. Визначте момент інерції цієї молекули.

Завдання 7. Лінії в обертальному спектрі поглинання молекули $^2\text{H}^{35}\text{Cl}$ розташовані на 42.86, 53.56, 64.16, 74.77 см^{-1} . Визначте обертальну постійну і рівноважну довжину зв'язку D-Cl.

Завдання 8. В обертальному спектрі деякої двохатомної молекули спостерігають частоти: $\nu_1 = 9.65 \cdot 10^{10}$ Гц, $\nu_2 = 10.255 \cdot 10^{10}$ Гц, і $\nu_3 = 10.85 \cdot 10^{10}$ Гц. Визначте, яким переходам вони відповідають.

Завдання 9. Обертальний спектр молекули $^{79}\text{Br}^{19}\text{F}$ складається з серії ліній, розташованих на відстані 0.71433 см^{-1} одна від одної. Визначити обертальну постійну, момент інерції і довжину зв'язку Br-F.

Завдання 10. Оборотна постійна молекули $^{127}\text{I}^{35}\text{Cl}$ дорівнює 2.27 $\square 10^{-24}$ Дж. Розрахуйте між'ядерну відстань в цій молекулі.

Завдання 11. Фтористий водень поглинає випромінювання з хвильовим числом 41.90 см^{-1} . Які види руху спостерігаються у молекул HF?

Завдання 12. Напишіть вираз для обертальної енергії двохатомних молекул і вкажіть, на яку величину може змінюватися обертальне квантове число при енергетичних переходах внаслідок взаємодії з електромагнітним випромінюванням.

Завдання 13. Користуючись довідковими даними, знайдіть зміну енергії (в джоулях на молекулу) обертального руху при переході молекули HF з обертального рівня $j = 1$ на $j = 2$.

Завдання 14. Виведіть формулу для розрахунку між'ядерної відстані в двохатомній молекулі з масами ядер m_1 і m_2 , на підставі даних мікрохвильового спектра поглинання газу ($\Delta\tilde{\nu}$ – середня різниця хвильових чисел сусідніх ліній спектру).

Завдання 15. Визначте енергію обертання (в джоулях на молекулу) N_2 на десятому ($j = 10$) обертальному квантовому рівні, якщо відомо значення моменту інерції (взяти з довідника).

Додаток
Таблиця 1. [15]

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

Список використаної літератури

1. Литвин Б. Л., Романюк А. Л. Фізичні методи дослідження будови органічних речовин: методичний посібник. – Івано-Франківськ: Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника, 2009. – 230 с.
2. Драго Р. Физические методы в химии: в 2 т. - М.: Мир, 1981. – Т. 1, 2 – 596 с.
3. Никольский А. Б., Баличева Т. Г., Белорукова Л. П. Физические методы исследования неорганических веществ. – М.: «Академия», 2006. – 400 с.
4. Вилков Л. В., Пентин Ю. А. Физические методы исследования в химии. Структурные методы и оптическая спектроскопия. – М.: Высш. шк., 1987. – 366 с.
5. Шмидт В. Оптическая спектроскопия для химиков и биологов. – М.: Техносфера, 2007. – 367 с.
6. Беккер Ю. Спектроскопия. – М.: Техносфера, 2009. – 527 с.
7. Ельяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия. Молекулярная спектроскопия. – М.: Либроком, 2009. – 528 с.
8. Пентин Ю. А., Курамшина Г. М. Основы молекулярной спектроскопии. М.: Мир, 2008. – 398 с.
9. Казицина Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. – М.: МГУ, 1979. – 120 с.
10. Иоффе Б. В., Зенкевич И. Г., Кузнецов М. А., Берштейн И. Я. Новые физико-химические методы исследования органических соединений. – Л.: ЛГУ, 1984. – 336 с.
11. Минкин В. И., Осипов О. А., Жданов Ю. А. Дипольные моменты в органической химии. – Л. : Химия, 1968. – 248 с.
12. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. – М. : Мир, 1985. – 384 с.
13. Экспериментальные методы химии высоких энергий : учеб. пособие / под общ. ред. М. Я. Мельникова. – М. : Изд-во МГУ, 2009. – 824 с.

14. Спектральные методы исследования <http://chemistry-chemists.com/chemister/Spectroscopia/spectroscopia.htm>
15. ФМД <http://old.chem.lnu.edu.ua/kah/Patsay/fmd/index.htm>

Навчальне видання

Тимчук Алла Федорівна

МІКРОХВИЛЬОВА СПЕКТРОСКОПІЯ.

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до практичних занять з дисципліни «Фізичні методи дослідження речовин» для студентів 3 курсу за спеціальністю 014 Середня освіта (Хімія), 102 Хімія

В авторській редакції

Підп. до друку 25.02.2021. Формат 60х84/16.

Ум.-друк. арк. 1,51. Тираж 10 пр.

Зам. № 2217.

Видавець і виготовлювач

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

Україна, 65082, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12

Тел.: (048) 723 28 39. E-mail: druk@onu.edu.ua

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р. Р 51