

Вопросы к экзамену по строению молекул, 411 группа, осень 2004

Разделение электронного и ядерного движений. Адиабатическое приближение. Электронные и ядерные функции. Классификация состояний молекулы. Потенциальные поверхности, их особые точки и свойства симметрии. Симметрия и физические свойства молекул. Внутримолекулярные силы и теорема Гельмана-Фейнмана. Вырождение электронных состояний по симметрии. Правило непересечения. Симметризованный и антисимметризованный квадраты представления и их характеры. Вырождение электронных состояний и теорема Яна-Теллера.

Теория возмущений в случае возмущения, зависящего от времени (первый порядок). Переходы под действием возмущения; скорость перехода. Переходы в случае периодически зависящего от времени возмущения.

Гамильтониан молекулы в поле электромагнитной волны. Переходы в электромагнитном поле. Дипольное приближение. Коэффициенты Эйнштейна. Самопроизвольные и вынужденные переходы. Правила отбора для гармонического осциллятора и жёсткого ротатора при поглощении, испускании и рассеянии излучения.

Задача о составной системе: энергетический спектр, волновые функции стационарных состояний. Переходы в системе с разделяющимися переменными. Пример: колебательные спектры многоатомных молекул.

Магнитный момент и спин. Спин-орбитальное взаимодействие. Классификация состояний атомов.

Энергетический спектр двухатомной молекулы. Классификация состояний. Колебательно-вращательные состояния двухатомной молекулы. Молекулярные постоянные, характеризующие электронно-колебательно-вращательные состояния и их использование в простейших расчётных схемах физической химии. Вращательные спектры двухатомных молекул. Колебательно-вращательные спектры двухатомных молекул. Электронно-колебательно-вращательные спектры двухатомных молекул. Принцип Франка-Кондона.

Геометрия молекулы. Методы оценки геометрического строения молекул. Симметрия и физические свойства молекул. Вращение молекулы как целого. Тензор инерции. Типы волчков. Вращательные спектры многоатомных молекул.

Колебания молекул. Гармоническое приближение. Классификация колебаний по симметрии и правила отбора. Изотопные эффекты в молекулярных задачах. Определение типов симметрии нормальных колебаний для симметричных молекулярных систем.

Электрические и магнитные свойства молекул. Электрический и магнитный моменты молекулы. Мультипольные моменты. Поляризуемость и магнитная восприимчивость. Принципы экспериментального определения дипольных моментов.

Гамильтониан молекулы в постоянном электрическом поле; поляризуемость. Молекула в переменном электрическом поле. Гамильтониан молекулы в постоянном магнитном поле. Квантовомеханические выражения для восприимчивостей.

Принципы анализа строения молекул методами ядерного магнитного резонанса. Спиновый гамильтониан и его параметры. Магнитно-эквивалентные ядра.

Аддитивные схемы расчёта свойств молекул.

Корреляционные соотношения. Теория БЭП.

Индексы реакционной способности. Принцип сохранения орбитальной симметрии.

Примеры экзаменационных задач

(доступны справочники по молекулярным постоянным и таблицы характеров; неумение пользоваться таблицами наказывается)

1. Для молекулы, описываемой заданных адиабатическим потенциалом U , найти связь параметров потенциала с равновесным межъядерным расстоянием, вращательной постоянной, ω_c и D_e . U – потенциал Морзе, потенциал 6–12, потенциал 6–8.
2. Для заданной двухатомной молекулы по таблице молекулярных постоянных найти: а) квантовые числа наиболее заселённого при 100, 300, 1000 К колебательно-вращательного состояния; б) температуру, при которой наиболее заселённое состояние с $v = 0$ имеет ту же энергию, что состояние с $v = 1$ и $j = 0$; в) равновесное межъядерное расстояние; г) значения тех же постоянных для изотопозамещённой молекулы.
3. Для заданной многоатомной молекулы (например, NH_3 , SF_6 , кубан, тетраэдран) найти типы симметрии колебательных состояний. Найти симметрию основного колебательного состояния и состояний, в которые разрешены дипольные моменты.
4. Для заданной многоатомной молекулы (например, NH_3 , SF_6 , кубан, тетраэдран) по параметрам равновесной ядерной конфигурации вычислить: а) элементы тензора инерции; б) главные оси и главные моменты инерции; в) постоянные вращательного спектра.
5. Для заданной молекулы (например, NH_3 , UF_6 , кубан, CCl_4 , CH_4 , этан, ферроцен) в заданном электронном состоянии найти а) типы симметрии колебаний ядер; б) Ян-Теллеровские смещения.
6. Для заданной многоатомной молекулы по параметрам равновесной конфигурации вычислить главные моменты и оси поляризуемости.
7. Объяснить правило альтернативного запрета для ИК и КР спектров молекул с центром инверсии.
8. Среднее значение электронного дипольного момента молекулы H_2 равно нулю по симметрии. Почему можно наблюдать спектр КР этой молекулы?
9. Построить матрицу кинематических коэффициентов G для заданной молекулы (H_2O , NH_3).
10. Описать форму спинового гамильтониана, структуру энергетических уровней и структуру спектра ЯМР для заданной системы (CH_2 , CH_2CH_3 , CH_3).
11. Почему несмотря на эффект Яна-Теллера молекула CH_4 тетраэдрична? Что надо сделать, чтобы наблюдать эффект Яна-Теллера в случае этой молекулы?
12. Что более вероятно: два трёхкратных вырождения или одно четырёхкратное?
13. Показать, что поляризуемость молекулы в основном состоянии положительна. Верно ли это для магнитной восприимчивости?
14. Показать, что усреднённая с учётом статистических весов состояний поляризуемость положительна. Верно ли это для магнитной восприимчивости?
15. Показать, что поляризуемость газа из невзаимодействующих одинаковых молекул положительна. Верно ли это для магнитной восприимчивости?
16. С помощью теории возмущения для зависящего от времени возмущения рассмотреть переходы под действием постоянного поля.
17. Построить теорию переходов под действием короткого импульса.
18. Привести все известные Вам объяснения того, почему для молекулы H_2 нет ИК-спектра; нет вращательного спектра.
19. Почему для молекул водорода и хлора запрещены колебательно-вращательные и чисто вращательные спектры, но газообразный водород бесцветен, а газообразный хлор – зеленоватый?
20. Описать изменение ПМР-спектра (положение линий и интенсивности) при переходе от A_nB_m к A_nX_m вариационным методом.

21. Найти оптимальное по энергии расположение двух мультиполей, свободно вращающихся при заданном расстоянии между их центрами (системы диполь–диполь, диполь–квадруполь).

22. Для заданной молекулы (NH_3 , CHCl_3 , CH_2Cl_2) по заданному вращательному спектру оценить геометрию.

23. Для α - и β -нафтолов сравнить заряды на атомах.

24. Описать внутреннее вращение в этилене.

25. Построить гибридные орбитали заданного типа.