

МЕТОДЫ В ХИМИИ

Ю. А. Пентин

Л. В. Вилков

Физические методы исследования в химии

Допущено Министерством образования
Российской Федерации
в качестве учебника для студентов
высших учебных заведений,
обучающихся по специальности
011000 «Химия» и направлению
подготовки 510500 «Химия»



Москва «МИР»



«АСТ»

2003

УДК 541.1(075.8)

ББК 24.5я73

П25

Рецензенты:

чл.-корр. РАН, профессор, докт. хим. наук Г. В. Гиричев,
профессор, докт. хлм. наук Б. В. Локшин

Пегини Ю. А., Вилков Л. В.

П25 Физические методы исследования в химии. — М.: Мир,
ООО «Издательство АСТ», 2003. — 683 с. ил. — (Методы в
химии).

ISBN 5-03-003470-6 («Мир»)

ISBN 5-17-018760-2 («АСТ»)

В учебнике приведена общая классификация физических методов и характеристика прямых и обратных задач, для решения которых эти методы могут быть использованы. Изложены теоретические основы, описана техника эксперимента и приведены примеры применения методов инфракрасной спектроскопии, определения электрических дипольных моментов, вращательной, колебательной (ИК и КР) и электронной (УФ) спектроскопии, мессбауэровской, фотоэлектронной и оже-спектроскопии, ядерного магнитного и электронного парамагнитного резонанса (ЯМР и ЭПР), ядерного и молекулярного релаксационного дисперсионного анализа, дифракции рентгеновских лучей, эффектов Керра и Фарадея. Раскрыты возможности этих методов в химических исследованиях, взаимосвязь различных методов. Показано, каким образом совместное использование сразу нескольких методов позволяет получать данные о физических параметрах молекул и свойствах веществ.

Для студентов химических вузов, преподавателей в научных работах, а также для студентов других естественно-научных и технических вузов.

УДК 541.1(075.8)

ББК 24.5я73

Редакция литературы по химии

ISBN 5-03-003470-6 («Мир»)

ISBN 5-17-018760-2 («АСТ»)

© Издательство «Мир», 2003

250-летию
Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова
посвящается

Предисловие

Развитие химии, физики и вычислительных методов в последние десятилетия привело к успешной интеграции этих областей знаний. В настоящее время практически все химические исследования сопровождаются определением физических характеристик веществ и процессов. Поэтому возникла необходимость введения в учебный процесс относительно новой дисциплины «физические методы исследования в химии», части которой включались в курсы «строение молекул» и даже в такие чисто химические дисциплины, как «неорганическая химия» или «органическая химия». Специальное применение физических методов в качестве инструментальных методов нашли в аналитической химии.

Ранее нами были опубликованы две книги «Физические методы исследования в химии. Структурные методы и оптическая спектроскопия» (М.: Высшая школа, 1987) и «Физические методы исследования в химии. Резонансные и электрооптические методы» (М.: Высшая школа, 1989). В настоящем издании мы объединили материал этих двух книг с учетом происшедших за это время перемен и модернизации методов, а также сделали некоторые сокращения и дополнения. Свою главную задачу мы видим в том, чтобы дать краткое представление о физической теории методов и схеме эксперимента, показать способы решения обратных задач, т. е. определения искомых параметров, а также проанализировать возможности методов и их приложения. Более детальное изложение темы можно найти в монографиях и пособиях, посвященных отдельным методам (см. библиографический список в конце книги).

Развитие химии невозможно без широкого использования в химических исследованиях достижений физики и новых физических методов исследования вещества. Взаимопроникновение наук химии и физики имеет большое значение для методологии науки и способствует их взаимному обогащению. Это ни в коем случае не означает подмены химии физикой и в то же время химии с ее особыми понятиями и законами не сводится к чисто физическим представлениям о веществе. Так, понятие о химической связи существенно

углубляется при использовании таких физических характеристик, как межъядерное расстояние (длина связи), частота колебаний, дипольный момент и т. п.

Арсенал современных физических методов в химии настолько обширен, а применение их столь разнообразно, что требуется систематическое изучение теоретических принципов, технического воплощения, а главное, возможностей их практического использования.

Все физические методы можно классифицировать как по характеру взаимодействия вещества с полем, излучением или потоком частиц, так и по тем свойствам вещества или параметрам молекулы, которые могут этими методами определяться. По первому признаку классифицируют методы оптический и радиоспектроскопии, дифракционные, электрические, полизационные и т. д., а по второму признаку — методы определения геометрического строения молекул, нахождения электрических дипольных моментов, электронных колебательных и вращательных энергетических состояний и спектров молекул и т. д.

Кроме определения основных характеристик и свойств молекул, перечисленных выше, а также симметрии, спиновых полей, потенциалов внутреннего вращения, энергий ионизации и т. д., многие из рассматриваемых методов используют также в аналитических целях при изучении различных кинетических равновесий и механизмов химических реакций и т. п.

Измеряемые характеристики и величины необходимы в одних случаях для установления закономерностей, связывающих физические и химические свойства с химическим строением молекул, а в других — для оптимизации технологических процессов.

Предисловие, введение и заключение написаны авторами совместно, первая — третья и девятая — десятая части — Л. В. Владковым, четвертая — восьмая части — Ю. А. Пентильским.

Авторы считают своим долгом выразить искреннюю благодарность рецензентам Г. В. Гиричеву и Б. В. Локшину за внимательное прочтение рукописи и ряд ценных указаний, а также Ю. А. Устынюку, Н. М. Сергееву, Л. Н. Горохову, Л. Н. Сидорову, М. В. Коробову, В. И. Тюлюну и Н. Е. Кузьменко за сделанные ими по отдельным главам замечания.

Авторы

Введение

Общая характеристика физических методов

I. Прямая и обратная задачи методов

Одной из главных проблем в химии являются идентификация и установление химического строения молекул веществ. Если в прошлом это делалось лишь химическими методами, то в настоящее время для этого используют в основном физические методы. Обычно химик начинает с элементного анализа и определения брутто-формулы и лишь затем пытается установить строение молекулы. Если изучается химический процесс, то возникают задачи выявления качественного состава реакционной смеси, идентификации ее компонентов в конкретный момент времени или на каком-то этапе процесса, а также определения количественных характеристик.

Кроме того, интерес представляет не только состав вещества и химическое строение его молекул, но практически все физико-химические свойства веществ, в свою очередь связанные с химическим строением и способствующие его установлению. Изучение физических свойств веществ и молекул в методическом отношении представляет особый раздел науки, основанный на теории взаимодействия поля, излучения или потока частиц с исследуемым веществом, при котором проявляются те или иные свойства вещества и его молекул.

Определение изменения излучения, поля или потока частиц после взаимодействия с веществом, обладающим совокупностью физических свойств, называют прямой задачей физического метода. Однако обычно более важным является решение обратной задачи — определение физических свойств вещества или параметров молекулы на основе указанных изменений, т. е. данных эксперимента, полученных физическим методом. Именно с этой точки зрения характеризуют возможности метода, его чувствительность, точность, доступность, практичность.

При этом оказалось, что не все параметры исследуемого объекта, включаемые в прямую задачу метода, могут быть определены при решении обратной задачи. При математическом рассмотрении различают два типа задач — корректные и некорректные поставленные.

Рассмотрим следующее уравнение:

$$Ax = u, \quad (1)$$

где A — непрерывный оператор, зависящий от характера взаимодействия вещества с излучением (полем, потоком частиц); x — совокупность характеристик вещества (параметров молекулы); u — измеримый результат взаимодействия (характеристика видоизмененного излучения, распределение частиц по энергиям и т. п.); $x \in X$ и $u \in U$, X и U — метрические пространства. Таким образом, математическая формулировка прямой задачи состоит в том, что в результате действия оператора A на множество x получается множество u .

Обратная задача состоит в определении x по экспериментально найденному множеству u , если известен оператор A , т. е. существует решение:

$$x = R(u). \quad (2)$$

Задача определения x является корректно поставленной, если удовлетворяются следующие требования:

- 1) существование решения x для всякого элемента $u \in U$;
- 2) однозначность решения (единственность решения);
- 3) устойчивость решения к малым изменениям исходных данных.

Существование решения и его единственность определяются в общем случае существованием оператора A^{-1} , обратного оператору A . Если число уравнений недостаточно, чтобы построить обратный оператор, т. е. получить решение, то задача поставлена некорректно. Например, это будет иметь место, при попытке установления геометрических параметров сложных молекул на основе трех экспериментально определяемых вращательных постоянных или при нахождении в колебательной спектроскопии силовых постоянных, когда оказывается, что их число больше, чем число частот нормальных колебаний, и т. д.

Устойчивость решения определяется малым влиянием неточностей в измеряемых величинах u на искомые величины x . Так, для малых отклонений δu имеем $A^{-1}(u + \delta u) = A^{-1}u + A^{-1}\delta u = x + \delta x$, где δx — малая величина. невыполнение условия устойчивости решения обуславливает невозможность найти непрерывный обратный оператор A^{-1} и, следовательно, определить параметры x .

Рис. 1. Задача нахождения точки пересечения прямых:

1 — хорошо обусловленная система

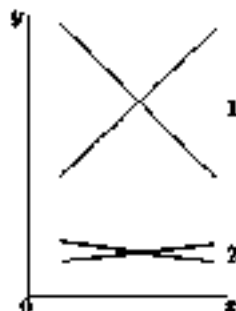
$$(a_1 \neq a_2, b_1 \neq b_2),$$

$$\begin{cases} y_1 = a_1 x_1 + b_1, \\ y_2 = a_2 x_2 + b_2; \end{cases}$$

2 — плохо обусловленная система

$$(a_1 \approx a_2, b_1 \approx b_2),$$

$$\begin{cases} y_3 = a_3 x_3 + b_3, \\ y_4 = a_4 x_4 + b_4. \end{cases}$$



Обратные задачи физических методов в основном являются некорректно поставленными. Поскольку в результате эксперимента получают приближенные значения величин u^i , то может оказаться, что $A^{-1}u^i$ не являются решениями z , т. е. не выполняется первое условие корректности. Особые проблемы возникают при определении единственности и устойчивости решения. На практике решение некорректных по второму условию задач находят с использованием дополнительной априорной информации или как предел решений последовательности соответствующих корректных задач, поставленных для конкретных условий.

Общее решение относительно легко выразить для системы линейных уравнений, например $\sum_{j=1}^n a_{ij} x_j = u_i$ ($j = 1, 2, \dots, n$). Однако даже в этом случае может возникнуть малая устойчивость решения, если данная система уравнений плохо обусловлена, т. е. наблюдается сильная зависимость решения x_i от вариаций свободного члена u_i , а также от ошибок коэффициентов a_{ij} и от ошибок расчета. Например, такой системой линейных уравнений описываются две прямые, пересекающиеся под малым углом. Точку пересечения, координаты которой являются решением указанной системы двух линейных уравнений, в этом случае трудно определить, так как ее положение существенно зависит от малых изменений коэффициентов (рис. 1).

Неустойчивость обратных задач, обусловленная приближенностью экспериментальных данных, приводит к неединственности решения в рамках заданной точности и требует формулировки принципов отбора приближенного решения среди множества возможных решений. В настоящее время разработаны эффективные методы и алгоритмы приближенного решения некорректно поставленных

задача с неточными входными данными, например метод регуляризации А. Н. Тихонова. Регуляризирующие алгоритмы обладают устойчивостью по отношению к ошибкам входных данных и программно реализуются на современных ЭВМ. Использование этих алгоритмов особенно важно при создании автоматизированных систем обработки результатов экспериментальных измерений.

2. Спектроскопические методы исследования

В спектроскопических методах исследуют зависимость интенсивности поглощения или испускания излучения от частоты или длины волны. Эти методы позволяют изучать энергетические состояния атомов и молекул, определять разность энергетических уровней по определяемой частоте перехода

$$\nu = (E_2 - E_1)/h = \Delta E_{ij}/h$$

и оценивать вероятность перехода по интенсивности полосы, а на их основе находить также многие другие характеристики молекул (симметрию, геометрию, электрические свойства и т. п.). Интервалы измеряемых энергий ΔE_{ij} различаются для существующих методов на много порядков (табл. 1). Это означает, что спектроскопические исследования охватывают самые разные типы переходов — электронные, колебательные, вращательные, а также переходы, связанные с изменением направления магнитного момента электронов и ядер и т. д.

В зависимости от условий получения различают три вида спектров: поглощения, испускания и рассеяния (рассеянное излучение наблюдается под каким-либо углом к падающему). Интенсивность линий или полос спектра пропорциональна прежде всего числу молекул на исходном уровне — нижнем при поглощении и верхнем при испускании. В условиях теплового равновесия заселенность состояний или уровней определяется распределением Больцмана:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{-\frac{\Delta E_{21}}{kT}}, \quad (3)$$

где N_2 и N_1 — число молекул на верхнем и нижнем уровнях соответственно, а g_2 и g_1 — статистические веса верхнего и нижнего уровней соответственно; ΔE_{21} — разность энергий; k — постоянная Больцмана; T — термодинамическая температура.

Таблица 1. Диапазоны значений частот и длин волн в спектроскопии

Спектры	Частоты, Гц	Длины волн	Единицы измерения
ЯР	10^{13} - 10^{21}	~ 3 нм	нм/с
Рентгеновские	10^{17} - 10^{18}	3 нм — 3 пм	эВ
Фотометрические	10^{14} - 10^{16}	3 — 700 нм	эВ
Электронные	10^{14} - 10^{16}	3 — 700 нм	нм
Колесательные	10^{12} - 10^{14}	3 мкм — 3 см	см ⁻¹
Вращательные	10^{10} - 10^{12}	3 см — 0,03 мм	МГц
ЭПР	10^9 - 10^{11}	~ 3 см	МГц
ЯМР	10^7 - 10^8	~ 5 м	МГц
ЯКР	10^6 - 10^9	30 — 300 м	МГц

Поскольку для электронных и большинства колебательных переходов $\Delta E \gg kT$, при обычных температурах в спектрах поглощения такие переходы имеют место, главным образом, из основного состояния (с нулевого уровня). Вращательные переходы возможны при этом уже для многих нижних состояний.

Значительная энергия, подводимая падающим излучением в методе УФ спектроскопии, вызывает возбуждение не только электронных, но также колебательных и вращательных переходов. УФ спектры сложных молекул характеризуются широкими полосами с малым разрешением их структуры. У колебательных спектров сложных молекул в газовой фазе существует вращательная структура полос, чаще всего плохо разрешенная.

Интенсивность спектров пропорциональна вероятности переходов, осуществляющихся в соответствии с квантово-механическими правилами отбора. Вероятность любого перехода определяется соответствующим моментом — электрическим (дипольным, квадрупольным) или магнитным.

Частота и интенсивности, а также ширина и форма спектральных полос и линий связаны с большой совокупностью молекулярных параметров и свойств веществ, которые можно исследовать, решая обратные задачи спектроскопических методов.

3. Дифракционные методы

Дифракционные методы основаны на рассеянии излучения или потока частиц без изменения их энергии, т. е. на упругом рассеянии.

Дифракционная картина рассеяния обусловлена волновыми свойствами излучения и частиц. Длина волны электромагнитного излучения связана с его энергией:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{c}{E_\nu} \lambda, \quad (4)$$

где E_ν — энергия фотона с частотой ν ; c — скорость света.

Частицам с массой m , движущимся со скоростью v , соответствует волна (уравнение де Бройля):

$$\lambda = h/(mv). \quad (5)$$

Основное условие дифракции состоит в том, что λ должна быть близка или меньше расстояний между атомами рассеивающего вещества. Это является следствием того, что в общей геометрической теории дифракции результат интерференции — сложения волн — зависит от разности хода рассеянных лучей (рис. 2):

$$\Delta = AO' - BO = r(\sin \alpha_2 - \sin \alpha_1). \quad (6)$$

Так как расстояние до точки регистрации значительно больше, чем расстояние между центрами рассеяния ($|R| \gg |r|$), рассеянные лучи от A и B , попадающие в точку C , практически параллельны.

Волны суммируются, если $\Delta = n\lambda$, и гасят одна другую, если $\Delta = \frac{2n+1}{2}\lambda$ (n — целое число). Поэтому

$$\lambda = \frac{r}{n}(\sin \alpha_2 - \sin \alpha_1),$$

т. е.

$$\lambda \leq r, \quad (7)$$

так как $(\sin \alpha_2 - \sin \alpha_1)/n < 1$.

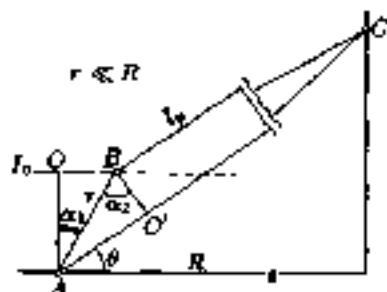


Рис. 2. Схема дифракции падающей волны I_0 на двух центрах рассеяния A и B , расстояние между которыми равно r :

отрезки BO и AO' — проекции AB на направления падающего I_0 и рассеянного I_r лучей; R — расстояние от центра A до плоскости регистрации дифракционной картины; θ — угол рассеяния; C — точка регистрации

Наибольшее применение имеют три дифракционных метода: рентгенография, электронография и нейтронография. В рентгенографии $\lambda_p \approx 10^{-1}$ нм, в электронографии для быстрых электронов, ускоренных в поле высокого напряжения 40–60 кВ, $\lambda_e \approx 5 \cdot 10^{-3}$ нм и в нейтронографии для тепловых нейтронов $\lambda_n \approx 10^{-1}$ нм. Наиболее доступными являются источники рентгеновского излучения и пучков электронов. Нейтронные лучи для дифракции получают замедлением быстрых нейтронов, выводимых из ядерного реактора.

В структурных исследованиях измеряют интенсивность рассеяния в зависимости от угла рассеяния. Распределение интенсивности зависит от структурных параметров. Однако имеется определенная специфика в использовании дифракционных методов, обусловленная различной природой взаимодействия рентгеновского излучения, электронов и нейтронов с веществом. Рентгеновские лучи рассеиваются электронами атомов и молекул, пучки электронов — электрическим полем, создаваемым ядрами и электронами, а пучки нейтронов — ядерными силами. Интенсивность рассеяния, просуммированная по всем направлениям, характеризует рассеивающую способность атома к данному виду излучения. Для рассеивающих способностей атомов в рентгенографии, электронографии и нейтронографии имеет место следующее соотношение: $I_p : I_e : I_n \approx 1 : 10^4 : 10^{-2}$. Максимальное рассеяние, характерное для пучка электронов, объясняет широкое использование электронографии для изучения тонких пленок толщиной 10^{-6} – 10^{-5} см и строения молекул в газовой фазе, а также определяет относительно малые экспозиции. Рентгеновские лучи и пучки нейтронов используют для исследования конденсированной фазы веществ, т. е. макроскопических объектов, толщиной в доли миллиметров в рентгенографии и несколько миллиметров в нейтронографии.

В связи с различным характером взаимодействия излучения и пучков частиц с веществом наблюдается и различная зависимость их рассеяния от атомного номера элемента Z рассеивающего атома. Количественно рассеивающую способность атома определяют атомной амплитудой рассеяния $f(\theta)$, где θ — угол рассеяния. Величина $[f(\theta)]^2$ пропорциональна интенсивности излучения $I_p(\theta)$, рассеянного атомом под углом θ . Амплитуда рассеяния рентгеновских лучей $f_p(\theta)$ при малых углах рассеяния пропорциональна Z , а при больших углах — Z^3 . В электронографии в среднем $f_e(\theta) \sim Z^2$. Амплитуды рассеяния нейтронов f_n не зависят от угла рассеяния (сферически

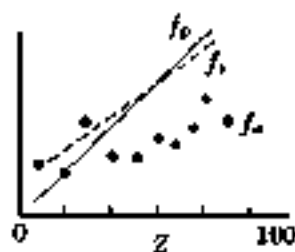


Рис. 3. Качественное представление зависимости амплитуды рассеяния рентгеновских лучей f_p (—), электронов f_e (---) и нейтронов f_n (*) от порядкового номера элемента Z .

асимметричное рассеяние) из-за малого размера ядра и явно не зависят от Z (рис. 3). Для ряда ядер $f_n < 0$.

Указанные свойства амплитуд рассеяния показывают, что в рентгенографии затруднительно определить координаты легких атомов в присутствии тяжелых, рассеяние от которых максимально. Несколько лучше обстоит дело в электронографии. Методом нейтронографии с большой точностью находят координаты атома водорода.

Более подробно методы рентгенографии и нейтронографии рассматривают в курсе кристаллографии, а в данном учебнике будет изложен лишь метод газовой электрографии.

4. Оптические и другие методы

Ряд оптических методов близко прижимает к спектроскопическим, но они имеют то отличие, что одной из основных изучаемых в них характеристик излучения является его состояние поляризации или некоторые вторичные эффекты взаимодействия излучения с веществом и т. п.

В масс-спектрометрии изучают распределение по массам ионов, образованных при ионизации молекул различными методами, т. е. изучается вторичный эффект взаимодействия с полем или излучением, а не изменение последних при взаимодействии с веществом. В фотоэлектронной спектроскопии, по существу, также исследуют вторичный эффект взаимодействия рентгеновского излучения или излучения в УФ области с веществом, анализируя распределение выбитых электронов по энергии.

Классические методы определения дипольных моментов основаны на измерениях диэлектрической проницаемости, т. е. изменения электрического поля под влиянием вещества. В то же время

в методе молекулярных пучков изучается эффект взаимодействия молекул с электрическим полем, а не изменения последнего.

5. Характеристическое время метода

Акт взаимодействия излучения или потока частиц с веществом происходит за определенный промежуток времени. Если изучаемая система за этот промежуток времени претерпевает изменения, то результат взаимодействия усредняется по нескольким состояниям системы. Например, в электрографическом исследовании молекулы PF_5 найдена тригонально-бипирамидальная конфигурация связей (рис. 4). Установлено, что длины экваториальных (e) и аксиальных (a) связей различаются на $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ нм. Однако при изучении спектра ЯМР PF_5 для ядер ^{19}F наблюдается синглетный сигнал, т. е. $\nu(F_a) = \nu(F_e)$. Это объясняется тем, что в ЯМР спектроскопии время взаимодействия радионезлучения с ядерным магнитным моментом фтора значительно больше, чем время изменения конфигурации молекулы PF_5 , которая претерпевает так называемое *псевдообращение Верри* — внутримолекулярный переход от одной бипирамидальной конфигурации к другой с обменом атомов F местами в аксиальном и экваториальном положениях (рис. 4). Отсюда очевидна необходимость введения понятия характеристического времени физического метода, которое можно сопоставлять со средним временем жизни тех или иных форм и состояний изучаемых систем.

Формулировка этого понятия вытекает из принципа неопределенности Гейзенберга. Действительно, если ΔE и Δt — измеренные интервалы соответственно энергии (например, разность энергии двух состояний системы) и времени, то

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq h, \quad (8)$$

где $h = h/2\pi$.

Учитывая, что $\Delta E = h\nu$, где ν — частота перехода или излучения, взаимодействующего с системой, имеем

$$\Delta t \geq \frac{h}{\Delta E} = \frac{h}{h\nu} = \frac{1}{2\pi\nu}. \quad (9)$$

Таким образом, характеристическое время метода $t_{\text{хар}}$ можно определить как величину, обратно пропорциональную частоте ν (Гц) квантовых переходов системы, которые могут этим физическим методом исследоваться.

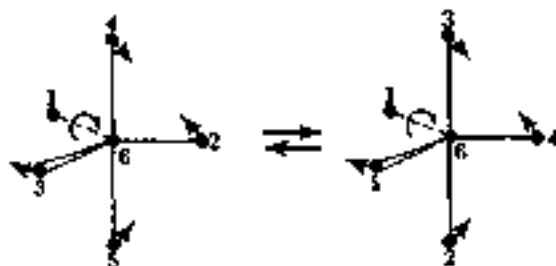


Рис. 4. Схема псевдобрращения Берри для молекулы, имеющих конфигурацию треугольной биатомной:
цифры — порядковые номера атомов

Поскольку $v = c/\lambda$ (c — скорость света), можно получить другое выражение:

$$\Delta t \sim \frac{\lambda}{2\pi c}. \quad (10)$$

Для луча частиц, используя уравнение де Бройля (5), имеем

$$\Delta t \sim \frac{h}{E} = \frac{h}{mv^2/2} = \frac{\lambda}{\pi v}. \quad (11)$$

Эти соотношения можно представить упрощенной картиной прохождения волны излучения через молекулярную систему. Положительная полуволна передает свою энергию системе, отрицательная полуволна характеризует вынужденное испускание и возвращение системы в исходное состояние.

Для потока частиц время взаимодействия с молекулярной системой соответствует времени прохождения через нее. При дифракции быстрых электронов λ используемого пучка меньше размеров молекулы, а длина пути электронов в молекуле на два порядка больше.

Характеристическое время метода может быть найдено по данным табл. 1 и уравнениям (9) и (11).

Важную информацию о времени жизни молекулярных форм и состояний молекул, об обменных, релаксационных процессах и т. д. содержат ширина и форма спектральных линий. По среднему времени жизни состояний молекулы определяется константа скорости превращения, как для мономолекулярной реакции $k_1 = 1/\tau$. Энергию состояния, среднее время жизни которого τ , можно охарактеризовать интервалом значений $\delta E \approx h/\tau$, обуславливающим ширину

линии $\delta\nu = \delta E/h$ для перехода из данного состояния. Если квантовые переходы двух взаимопревращающихся форм молекулы 1 и 2 характеризуются частотами ν_1 и ν_2 , разность которых $\Delta\nu$ меньше, чем средняя ширина линии $\delta\nu = \frac{1}{2}(\delta\nu_1 + \delta\nu_2)$, т. е.

$$\Delta\nu = \nu_1 - \nu_2 < \delta\nu, \quad (12)$$

то линии сольются в одну. Отсюда можно записать условие слияния линий в виде

$$\delta\nu = \frac{\delta E}{h} \approx \frac{h}{h\tau} = \frac{1}{2\pi\tau} > \Delta\nu \quad \text{или} \quad \tau < \frac{1}{2\pi\Delta\nu}. \quad (13)$$

Так, например, при медленном обмене протонов в системах $A-H \dots B \rightleftharpoons A \dots H-B$ сигналы ПМР протонов H_A и H_B полностью разделяются ($\tau > \frac{1}{2}\pi\Delta\nu$). Если обмен становится быстрым ($\tau < \frac{1}{2}\pi\Delta\nu$), то различные положения протонов нельзя отличить в спектре ПМР: пики сливаются. Однако различные положения протона в таком быстром процессе могут быть обнаружены методами ИК для УФ спектроскопии.

Методы КР и ИК спектроскопии позволяют исследовать конформационные равновесия при высоте потенциальных барьеров несколько кДж/моль, так как каждый конформер в этом случае за время существования дает свой колебательный спектр, тогда как, например, сигналы ЯМР разных конформеров при этом сливаются. Время существования конформера, определяемое периодом внутреннего вращения, больше, чем время колебательного перехода.

6. Значение физических методов для теоретической химии

Использование физических методов позволяет исследовать основные вопросы теории химического строения, такие как последовательность и кратность химических связей, структурная, оптическая и конформационная изомерия, координационное число атомов, взаимное влияние атомов в групп атомов в молекуле, внутреннее вращение молекул в другие движения с большими амплитудами, энергетические, электрические и другие молекулярные характеристики, промежуточные продукты и механизмы реакций, структура конденсированных фаз и т. д.

Получаемые физическими методами данные, т. е. определяемые физические характеристики и параметры, обычно связываются со

строением молекул. Но даже определение геометрии молекулы само по себе еще не позволяет установить наличие или отсутствие химических связей между атомами, т. е. их распределение. Косвенно эту задачу можно решить, сопоставляя соответствующие межъядерные расстояния в исследуемых молекулах с длинами связей в молекулах, химическое строение которых не вызывает сомнений. Данные, получаемые некоторыми методами, например определение дипольных моментов, относятся к молекуле в целом. В методах УФ, ИК спектроскопии, ЯМР и других влияние характера связей между атомами на определяемые параметры оценивается на соответствующих модельных представлениях.

Получаемые при использовании физических методов данные в ряде случаев ставят перед химиками новые вопросы, решение которых, безусловно, способствует развитию теории химического строения. Так, например, по данным колебательных спектров и масс-спектрометрии, энергия разрыва связи в молекуле H_2 больше, чем в ионе H_2^+ , что следует из представлений о большей прочности связи, образуемой двумя электронами с антипараллельными спинами. Между тем, в других молекулах и соответствующих ионах (Li_2 и Li_2^+ , Na_2 и Na_2^+ , K_2 и K_2^+) соотношения величин энергии разрыва связей обратное. Таких примеров можно привести больше и на них в книге обращено особое внимание.

Итак, количественные опорные данные для современной квантовой и теоретической химии получают, в основном, с помощью физических методов исследования.

7. Современный уровень и перспективы развития физических методов

Широкое использование физических методов способствует их развитию, повышению технического уровня и точности определяемых параметров.

Следует отметить большой вклад российских ученых в разработку теории и экспериментальной техники современных физических методов. Основателями квантовой электроники и создателями первых оптических квантовых генераторов (лазеров) являются лауреаты Ленинской премии Н. Г. Васов и А. М. Прохоров, удостоенные вместе с американским ученым У. Таунсом также Нобелевской премии. Открытие нашими учеными

Л. И. Мандельштамом и Г. С. Лауденбергом одновременно с индийскими учеными Ч. Раманом и К. Кришнамом эффекта комбинационного рассеяния света привело к созданию метода КР спектроскопии. Явление резонансного КР открыто П. П. Шорыгиным. Одним из создателей методов нелинейной оптики является Р. В. Хохлов. Приоритет в разработке теории колебательных спектров молекул принадлежит М. А. Ельяшевскому. Много вклада в развитие молекулярной спектроскопии и фотохимии Н. В. Обрепнов, А. Н. Теренин, В. И. Степанов, А. С. Давыдов и др. За разработку метода высокотемпературной газовой электрографии группа советских ученых удостоена Государственной премии СССР. Необходимо также отметить значительный вклад отечественных ученых в развитие и приложения масс-спектрометрии для исследования реакций свободных радикалов и ионов, получения термодинамической информации в области высокотемпературной неорганической химии. Так В. Л. Тальерце обнаружил реакции ионов органических соединений с молекулами в газовой фазе; им был открыт устойчивый ион метана.

Важной тенденцией в развитии методов является их комплексное использование особенно в целях идентификации веществ и установления их химического строения. Наиболее широко для этого применяют четыре метода: ИК, УФ, ЯМР спектроскопию и масс-спектрометрию. Для полного решения задачи установления химического строения молекул веществ необходимы данные возможно большего числа методов, поскольку, как уже отмечалось, существует проблема некорректности обратных задач.

Интеграция различных методов увеличивает их возможности в определении физических параметров. Самый простой пример — сочетание ИК спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света при решении колебательной задачи. Оно необходимо уже потому, что не все колебания могут проявляться в ИК спектрах или отдельно в спектрах КР.

Для более надежного определения геометрии молекул, а иногда в качестве единственно возможного способа решения этой задачи используют три метода: газовой электрографии, вращательной и колебательной спектроскопии.

Накопление данных различных физических методов позволяет выявлять закономерности и устанавливать корреляции между различными физическими характеристиками. Так для ряда соединений установлены зависимости, связывающие длины связей с скло-

выми постоянными, с частотами ЯКР одного из атомов связи (например, $\nu(\text{P}-\text{Cl})$ и $\nu(^{35}\text{Cl})$) и т. п.

Ценность получаемой некоторыми методами информации может быть уникальной. Например, методом дефокусировки молекулярного луча в неоднородном электрическом поле было доказано отсутствие электрического дипольного момента у молекулы Ca_2SO_4 , что не соответствует классической структурной формуле строения



Развитие современной техники, экспериментальной и теоретической физики постоянно ведет к повышению чувствительности, разрешающей способности и других характеристик то одного, то другого физического метода, к появлению новых возможностей, открытию новых явлений и разработке на их основе принципиально новых методов исследования. Среди последних достижений можно назвать методы нелинейной оптики, которые начинают постепенно внедряться в химические исследования. Одной из важнейших проблем всегда остается оптимальный выбор метода или группы методов с учетом не только их возможностей, но доступности и экономичности.

Контрольные вопросы и задания

Введение

1. Дайте определение прямой и обратной задачи физического метода.
2. Сформулируйте условия корректно поставленных задач.
3. Приведите примеры корректно и некорректно поставленных задач.
4. Назовите наиболее важные характеристики спектроскопических методов.
5. Укажите области применения методов рентгенографии, электронографии и нейтронографии. Эффективно ли использование метода рентгенографии для исследования газов и пленок?
6. Как можно определить характеристическое время метода?
7. Какова роль физических методов в химии?
8. В чем выражается интеграция физических методов исследования?

Часть первая

Методы масс-спектрометрии

Методы масс-спектрометрии являются методами получения спектров масс ионов. Схема масс-спектрометров относительно проста и включает три главных элемента - ионный источник, анализатор и детектор. При использовании разных методов ионизации вещества в ионном источнике создаются пучки ионов как положительных, так и отрицательных в зависимости от поставленной задачи, а иногда те и другие одновременно. Эти лучи ионов, содержащие ионы разных масс, направляются далее в анализатор, где под влиянием полей разной природы формируются пучки ионов определенной массы. Регистрация пучка ионов в коллекторе ионов позволяет получить спектр масс ионов. К ионизации вещества в масс-спектрометрии прибегают потому, что существуют эффективные методы управления пучками заряженных частиц с помощью магнитных и электрических полей.

Теоретические и экспериментальные основы масс-спектрометрии были заложены Д. Д. Томсоном, который впервые в 1912 г. создал прибор для получения спектра масс положительных ионов. Однако его прибор характеризовался низким разрешением, т. е. не очень хорошим разделением ионов по массе. Его ученик Ф. Астон в 1918 г. существенно повысил разрешение за счет лучшей фокусировки ионного пучка и на своем масс-спектрографе впервые открыл изотопы элементов. Масс-спектрографы используют для точного определения атомных масс.

Практически одновременно с Ф. Астоном в Чикаго А. Демпстер сконструировал первый масс-спектрометр, в котором анализатором служило поперечное магнитное поле, а ионы были измерены электрическими методами. Именно этого типа масс-спектрометры широко применяются в химии, так как они сочетают возможность достаточно точного определения масс ионов и их количества, т. е. ионного тока. Существенное улучшение разрешения масс-спектра было получено в 50-х годах в приборах с двойной фокусировкой,

т. е. с использованием в анализаторе электрического и магнитного статических полей.

Наряду со статическими полями для получения масс-спектров используют переменные электрические поля в динамических масс-спектрометрах. Это позволяет исключить из их конструкции громоздкие магниты. Наряду с чисто техническими решаются также проблемы новых применений масс-спектрометрии при исследовании разных процессов, в том числе быстрых.

Методы масс-спектрометрии используются для идентификации веществ, определения брутто-формулы веществ и их химического строения. Важными для химии являются такие физические характеристики, как потенциал ионизации и энергия разрыва химических связей. Измерения количества ионов того или другого типа могут быть связаны с термодинамическими свойствами веществ — парциальным давлением, теплотой сублимации и т. д. Исключительное значение приобрели методы масс-спектрометрии в изучении механизмов химических реакций.

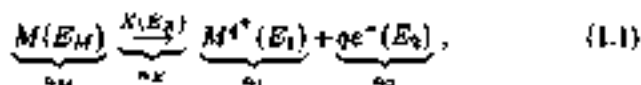
Процессы ионизации и принципиальные схемы масс-спектрометров

1.1. Ионизация атомов и молекул

В методах масс-спектрометрии используют ионизирующие вещества, так как существуют эффективные методы управления пучками заряженных частиц с помощью магнитных и электрических полей. Большая часть исследований ведется с пучками положительных ионов.

Образование положительных ионов является результатом взаимодействия молекулы, атома или радикала в газовой фазе (M) с электроном, фотоном, ионом или быстрой молекулой (X), а также с макроскопическим телом, обладающим электрическим полем с высоким градиентом.

Схематически процесс ионизации с образованием положительных ионов можно представить следующим образом:



где n_M , n_X , n_1 и n_2 — число частиц в единице объема; E_M , E_X , E_1 , E_2 — энергии соответствующих частиц; q — степень ионизации, в большинстве случаев равная единице, и поэтому $n_1 = n_2$.

Частица M обычно находится в термическом равновесии с ее окружением. Однако частица X должна иметь энергию выше некоторого минимального значения, соответствующего энергии связи электрона на самой низкоэнергетической орбитали частицы M , т. е. E_X должна быть больше потенциала ионизации M . Избыток энергии частицы X над потенциалом ионизации после ионизации распределяется между ионом M^{q+} с энергией E_1 и эмитированным электроном с энергией E_2 .

Ионизацию в основном ведут как непрерывный процесс, так что n_M и n_X сохраняются постоянными.

1.2. Процесс ионизации и типы ионов

Наиболее прост процесс ионизации атомов, хотя он может идти разными путями. В большинстве случаев однозарядные ионы образуются при выбивании электрона из наружной валентной оболочки атома. Образующийся ион может находиться как в основном, так и в возбужденном состоянии:



Особенности поведения молекул при ионизации обусловлены наличием у них внутренних степеней свободы. В простейшем случае, т. е. для двухатомных молекул, возможны четыре вида процессов (рис. 1.1). Электронное возбуждение и ионизация молекулы подчиняются принципу Франка—Кондона, согласно этому принципу во время электронного перехода междядерное расстояние не изменяется. На диаграмме потенциальной энергии в форме кривых Морзе для определенного электронного состояния такой переход изображается вертикальной линией.

Если минимум потенциальной кривой ионного состояния смещен вправо относительно минимума кривой молекулы AB (рис. 1.1, а), то вертикальный переход (показан стрелкой) на более высокий по энергии электронный уровень приводит к образованию молекулярного иона в разных возбужденных колебательных состояниях. Если энергия иона AB^+ больше энергии его диссоциации D_0 в потенциал ионизации атома A меньше, чем атома B , то возможна диссоциация иона AB^+ с образованием атомного иона A^+ (рис. 1.1, б). Процесс называют диссоциативной ионизацией, так как ионизация приводит к диссоциации. Следовательно, при осуществлении этого процесса в масс-спектре будут присутствовать молекулярный ион AB^+ , атомный ион A^+ и атом B . На рис. 1.1, в иллюстрируется процесс ионизации с переходом в антисвязывающее состояние, которое приводит к образованию иона A^+ и атома B . Масс-спектр при таком процессе не содержит молекулярного иона. Как правило, процессы диссоциативной ионизации двухатомных молекул проходят за время порядка 10^{-13} с, что соответствует порядку периода колебания молекулярного иона.

Нижнее электронное состояние иона называется основным, другие — электронно-возбужденными. Вертикальный переход может также привести к электронно-возбужденному состоянию AB^{*+} (рис. 1.1, г).

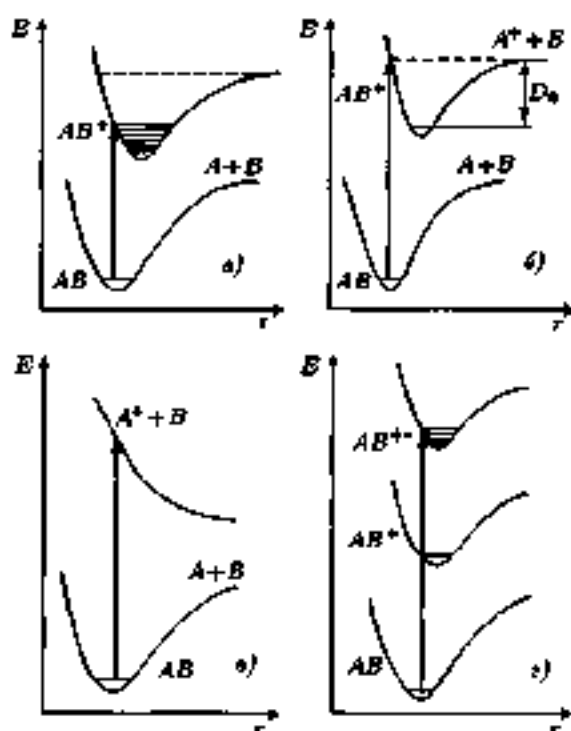


Рис. 1.1. Потенциальные кривые для двухатомных молекул и их ионов в разных электронных состояниях после ионизации:
 а — без диссоциации; б — с частичной диссоциацией; в — с полной диссоциацией;
 г — с образованием возбужденного иона

Процессы ионизации без диссоциации и диссоциативной ионизации многоатомных молекул более сложны. При удалении одного электрона образуется молекулярный ион M^+ . Точка под знаком «+» означает, что образовался катион-радикал. Для многоатомных молекул двумерные кривые Морзе следует заменить потенциальными поверхностями в пространстве $[3N - 6(5)] + 1$ координат (где N — число атомов в молекуле). Если поверхности потенциальных энергий для разных электронных состояний молекулярного иона пересекаются, то возможны безызлучательные переходы с перераспределением колебательной энергии. Молекулярный ион устойчив,

если такое перераспределение энергии не приводит к диссоциации по какой-либо связи. В противном случае происходит фрагментация иона. Распад иона является эндотермическим процессом, поскольку колебательная энергия исходного иона переходит частично в поступательную энергию фрагментов иона.

Таким образом, ионизация многоатомных молекул приводит к сложным процессам образования ионов нескольких типов.

Молекулярные ионы — это такие ионы, масса которых равна массе ионизируемой молекулы. До настоящего времени нет прямых методов определения структуры ионов. Поэтому в масс-спектральном анализе часто используют предположение о тождественности структуры иона M^+ и молекулы M . Вероятность образования молекулярного иона больше для простых, малых молекул. С увеличением числа атомов в молекуле увеличивается вероятность фрагментации молекулярного иона. Так, углеводороды с малой относительной молекулярной массой образуют с большей вероятностью молекулярный ион, чем углеводороды с большой молекулярной массой. Такие устойчивые группировки, как бензольное кольцо, способствуют образованию молекулярного иона. Поэтому в ароматических углеводородах вероятность образования молекулярного иона выше, чем в неароматических.

Повышение стабильности молекулярного иона возможно разными способами, например введением в молекулу групп атомов с низким потенциалом ионизации для замены дестабилизирующих молекулярный ион групп такими, которые повышают его устойчивость, например C_6H_5- , CH_3O- , $(CH_3)_2N-$ группы и т. п. Такие группы и атомы, как NO_2 , $O=N=O$, ONO_2 , Cl , Br , I , уменьшают стабильность молекулярного иона M^+ . Повышение температуры образца перед ионизацией может существенно изменить масс-спектр в связи с повышенным внутренней энергией молекулярного иона, способного к фрагментации. Например, ионизация алифатических соединений при разных температурах дает заметно разные масс-спектры. Так, с повышением температуры образца уменьшается интенсивность пика молекулярного иона. Однако для ароматических соединений этот эффект мал.

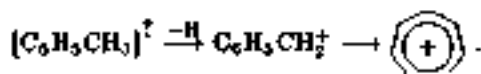
Осколочные ионы. Молекулярный ион может претерпевать фрагментацию в разных направлениях, обусловленных строением исходной молекулы и методом ионизации. Это мономолекулярный процесс. В масс-спектре некоторых соединений практически отсутствует молекулярный ион. Так, при ионизации CCl_4 получают

ионы CCl_2^+ , CCl_2^+ , CCl^+ , Cl^+ , C^+ . Увеличение энергии ионизирующих частиц приводит к более глубокому распаду молекулярного иона. Идентификацией влияния строения молекул на масс-спектр могут служить, например, изомерные нитроанилины. В области высоких массовых чисел масс-спектров пара- и мета-нитроанилина характерно появление иона $(M-16)^+$, т. е. иона, который на 16 относительных массовых единиц меньше массы молекулярного иона. В то же время в спектре орто-нитроанилина имеется значительный пик для иона $(M-17)^+$.

Экспериментальные данные для многих классов соединений могут быть описаны на основе ряда закономерностей фрагментации. Общая строгая теория распада молекулярного иона, к сожалению, не разработана. Для описания фрагментации в каждом случае требуется знание электронных состояний ионов разных типов и вероятностей переходов между этими состояниями. Качественные полумпирические представления о направлениях фрагментации используют принципы сохранения структуры молекулы при ее ионизации минимумом структурных изменений в результате разрыва связей при фрагментации. Например, появление иона $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$ в спектре эфира бензойной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3$ объясняют простым разрывом связи C—O.

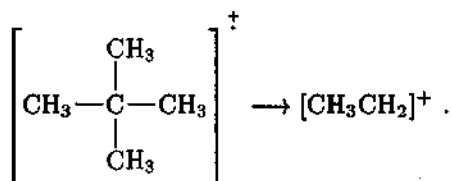
Перегруппировочные ионы. Однако такие простые представления о диссоциативной ионизации наталкиваются на определенные трудности в связи с фактами, показывающими, что процесс ионизации сопровождается значительными перестройками в молекуле. Так, в масс-спектре оксида таллия, имеющего химическое строение $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$, присутствует ион Ti_2^+ и отсутствует ион TiO^+ .

Ионизация молекулы и фрагментация образовавшегося молекулярного иона, как установлено в довольно большом числе случаев, сопровождается разрывом одних и образованием других связей. Классическим примером перегруппировочного иона является ион тропилена, который образуется по схеме



Этот же ион наблюдается во многих производных толуола. Циклическое строение, приводящее к равноценности всех атомов углерода, доказано с помощью изотопного замещения.

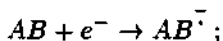
Перегруппировка атомов, не включающих атом водорода, называется скелетной. Примером перегруппировки с участием атома водорода может служить фрагментация иона неопентана:

В
ин

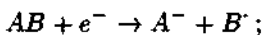
Представления о механизме образования перегруппировочных ионов основаны на разных допущениях, требующих более строгого теоретического и экспериментального подтверждения.

Метастабильные ионы. В процессе ионизации образуются неустойчивые (метастабильные) ионы. Если время распада иона составляет $\sim 10^{-5}$ с, то это близко к времени нахождения иона в камере масс-спектрометра на пути от ионного источника до анализатора. В этом эксперименте будут регистрироваться ионы распада. Однако пики в масс-спектре, соответствующие этим ионам, имеют диффузный характер. Пояснения даются ниже при описании схемы эксперимента.

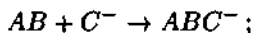
Отрицательные ионы. Они образуются в результате:
резонансного захвата электрона



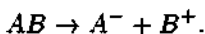
диссоциативного резонансного захвата



ион-молекулярной реакции



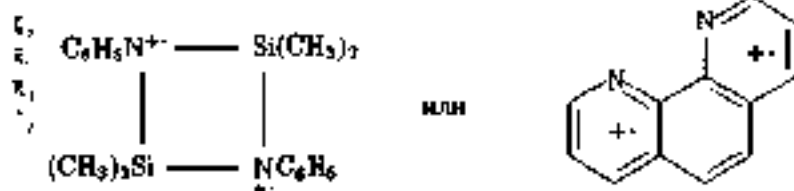
распада молекулы на пару ионов



Резонансный захват электрона можно определить как присоединение к молекуле электрона, обладающего энергией в узком интервале значений, соответствующих устойчивости отрицательного иона (до нескольких электрон-вольт).

Вероятность образования отрицательных ионов при электронном ударе очень мала ($\sim 10^{-7}$ на одно столкновение). Учитывая, что вероятность образования положительных ионов значительно выше ($\sim 10^{-4}$), имеем различие вероятностей образования отрицательных и положительных ионов на несколько порядков. Масс-спектр отрицательных ионов много беднее, чем положительных, но может дать важную информацию о молекулах. Так, масс-спектр отрицательных ионов значительно более чувствителен к строению молекулы.

Многозарядные ионы. В экспериментальных условиях вероятность получения многозарядных ионов невелика, хотя для соединений некоторых классов, таких как ароматические, образование двухзарядных ионов представляет довольно частое явление. Условием стабилизации двухзарядного иона является максимальное разделение зарядов, которое происходит, например, в молекулах конденсированных ароматических соединений и т. п. Разделение зарядов показывают следующим образом:



Двухзарядные ионы также могут претерпевать фрагментацию.

1.3. Методы ионизации

Ионизация молекул должна проводиться в условиях, при которых образовавшийся ион вне зависимости от метода ионизации не претерпевал бы значащих столкновений с другими молекулами или ионами. Это необходимо для установления взаимосвязи между свойствами иона и молекулы. Экспериментально поток молекул без столкновений можно получить при молекулярном течении газа и в молекулярном пучке.

Одним из основных условий молекулярного течения является истечение газа (или пара) через отверстие, диаметр d которого значительно меньше длины свободного пробега молекул λ_M , т. е. $d \ll \lambda_M$ или $30d \approx \lambda_M$. Поскольку длина свободного пробега обратно пропорциональна давлению, для оптимальных условий работы, при которых диаметр отверстия изменяется в пределах от несколь-

кНх микрометров до десятых долей миллиметра, давление газа составляет не более 10 Па.

Ионизация может проводиться разными методами.

Ионизация электронным ударом. Это наиболее распространенный способ получения ионов в связи с простотой и доступностью источников электронов и их высокой эффективностью. Энергия ионизирующих электронов должна превышать энергию ионизации молекулы (~ 10 эВ). Обычно используют электроны с энергией 50–100 эВ, так как для этого интервала энергий вероятность ионизации многих молекул разных классов соединений имеет максимальное значение.

Число ионов, образующихся в единицу времени при ионизации электронным ударом, определяет ионный ток, уравнение для которого имеет вид

$$I_j = I_e n_j \sigma_j l, \quad (1.3)$$

где I_j — ионный ток ионов типа j ; I_e — электронный ток; n_j — число ионизирующих атомов или молекул типа j в единице объема, l — длина пути электронов в ионизируемом газе; σ_j — сечение ионизации молекулы, зависящее от энергии электронов в ионизирующем пучке.

Вероятность ионизации молекул одним электроном на пути l :

$$I_j/I_e = n_j \sigma_j l \quad (1.4)$$

Из соотношения (1.4) следует, что размерность σ_j равна площади, т. е. L^2 . Следовательно, упрощенно, чем больше размеры атомов и молекул, тем больше σ_j . Поскольку ионизация может привести к образованию одно- и многозарядных ионов, в общем случае сечение ионизации является суммарным, хотя, конечно, преобладающим будет сечение однопозитивной ионизации. При диссоциативной ионизации ток осколочных ионов типа i из молекул типа j будет выражаться уравнением

$$I_{ij} = I_e n_j \sigma_{ij} l, \quad (1.5)$$

где σ_{ij} — парциальное сечение диссоциативной ионизации.

Сечения ионизации атомов могут быть вычислены в относительно хорошем приближении, а также измерены экспериментально. Расчет величин σ_j и σ_{ij} для молекул представляет значительные

трудности. Упрощенным для расчета молекулярных сечений ионизации является аддитивный метод:

$$\sigma_{\text{мол}} = \sum_k \sigma_k, \quad (1.6)$$

где σ_k — сечение ионизации атома k .

Однако ошибки такого расчета могут оказаться значительными: иногда рассчитанные значения отличаются от экспериментальных в два-три раза.

Сечение ионизации характеризует вероятность ионизации молекул и зависит от типа молекул и используемых энергий ионизирующих электронов. Кривые зависимости сечений ионизации от энергии электронов (кривые эффективности ионизации) имеют сходный вид для разных молекул (рис. 1.2). Эта функция близка к нулю в области энергии ионизации, затем достигает максимума и снова уменьшается. Увеличение сечения ионизации с ростом энергии электронов обусловлено увеличением вероятности неупругого рассеяния, но дальнейшее повышение энергии электронов уменьшает время взаимодействия их с электронами молекулы и, как следствие, снижает вероятность ионизации. Минимальная энергия электронов, при которой образуется ион, называется потенциалами ионизации иона и обозначается ПП. Она соответствует точке пересечения кривой $\sigma(V)$ с осью абсцисс. Максимум $\sigma(V)$ для многих молекул находится в области 70 В. Для

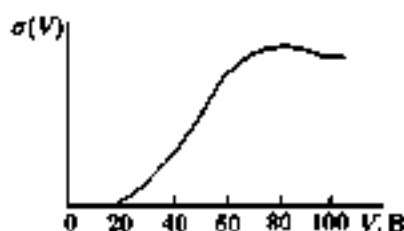


Рис. 1.2. Зависимость сечения ионизации от ускоряющего потенциала для ионизирующих электронов

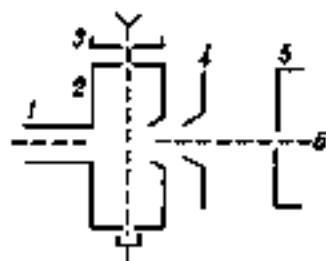


Рис. 1.3. Принципиальная схема ионного источника:

1 — входной канал; 2 — ионизирующая камера; 3 — электронная пушка; 4 — вытягивающая, 5 — фокусирующая линзы, 6 — ионный пучок

ионизации используют ускоряющие напряжения от 5 до 100 В. При низких энергиях электронов, близких к потенциалу ионизации молекулы, масс-спектр содержит в основном молекулярный ион. Увеличение энергии электронов приводит к диссоциативной ионизации и к относительному уменьшению выхода молекулярных ионов.

Схема ионного источника дана на рис. 1.3. Газообразные и легколетучие вещества поступают в источник из системы напуска. Труднолетучие и термически неустойчивые вещества испаряют непосредственно в источнике и в виде молекулярного пучка направляют в ионизационную камеру. Положительные ионы, образовавшиеся в ионизационной камере, вытягиваются и ускоряются электрическим полем электродов, находящимся под напряжением 1–3 кВ. Давление в камере $\sim 10^{-3}$ Па. Основной недостаток метода — небольшая монохроматичность ионизирующих электронов, обуславливающая смещение и отклонение от линейной кривой $\sigma(V)$ в области потенциала ионизации или появления иона.

Метод электронного удара позволяет получать и отрицательные ионы. В ионизационном источнике изменяют полярность ускоряющего, вытягивающего и фокусирующего потенциалов. Интенсивность отрицательных ионов на три — четыре порядка ниже, чем положительных.

Фотоионизация. Энергия ионизирующего излучения составляет 7–15 эВ, длина волны заключена в интервале 80–120 нм. Зависимость эффективности ионизации от энергии фотонов в области энергии ионизации носит ступенчатый характер, что, безусловно, обеспечивает большую точность в оценке потенциала появления иона (рис. 1.4). Кривая интенсивности ионного тока может иметь несколько ступеней, связанных с переходами на разные колебательные уровни иона, например, переходами 0–0, 0–1, 0–2 и т. д. Принципиальная схема ионизационной камеры такая же, как и при электронном ударе. Для получения монохроматического ионизирующего светового потока используют ультрафиолетовое излучение разряда в благородных газах и дифракционную решетку как монохроматор.

Фотоионизационные источники ионов обладают более высокой монохроматичностью излучения (до $\sim 0,01$ эВ), чем в методике электронного удара. Масс-спектры с использованием фотоионизации имеют значительно меньшее число линий. Преимущества этого метода реализуются при преодолении больших технических трудно-

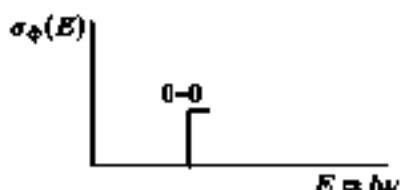


Рис. 1.4. Зависимость сечения ионизации $\sigma_{\phi}(E)$ от энергии фотона E (очень схематично)

степ. Поэтому фотоионизация еще не столь широко применяется, как ионизация электронным ударом.

Ионизация электрическим полем. Она достигается на электродах в виде острия или тонкой проволоки при градиенте поля $\sim 10^7$ – 10^8 В/см. Под влиянием такого сильного неоднородного поля происходит туннельный переход электрона от молекулы к электроду за 10^{-12} с и образуется положительный ион-радикал, который выталкивается этим полем. Обычно при ионизации электрическим полем не происходит значительной фрагментации, и наблюдают в основном молекулярные ионы. Увеличение напряжения приводит к диссоциативной ионизации. Недостатками метода являются низкое значение ионного тока и плохая воспроизводимость масс-спектра.

Химическая ионизация. Этот вид ионизации осуществляется при столкновении иона газа-реактента с исследуемой молекулой. Ионы газа-реактента получают в ионизационной камере электронным ударом. При химической ионизации также понижена фрагментация молекулярного иона. В качестве газов-реактентов используют CH_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$. Из метана получают реактивные ионы CH_5^+ и C_2H_6^+ , из пропана — C_2H_7^+ и C_3H_7^+ , а из изобутана — C_3H_7^+ и C_4H_9^+ . Эти ионы являются сильными кислотами Льюиса. В молекулярных реакциях они либо присоединяют протон к молекуле с образованием иона $(M + \text{H})^+$, либо отщепляют гидрид-ион с образованием иона $(M - \text{H})^+$. Имеются технические трудности при создании значительного перепада давлений в ионизационной камере и вне ее.

Поверхностная ионизация. Ионный поток можно получить эмиссией положительных ионов с поверхности, нагретой до высоких температур. В качестве «рабочего» металла (материала для нагрева) обычно используют вольфрам или оксидированный вольфрам.

Температурная зависимость ионных токов в этом методе позволяет определять потенциалы ионизации атомов, молекул и радикалов.

Комбинированные методы ионизации. Для увеличения эффективности исследования разных молекулярных систем конструируют источники, сочетающие два вида ионизации: электронным ударом в электрическом поле или электронным ударом и химическую. Спектры, полученные двумя разными методами, могут оказаться более информативными в структурных исследованиях.

В случае малолетучих (например, сложных органических) соединений, которые невозможно перевести в пар при нагревании из-за разложения, используют дополнительные методы ионизации, например, электрическим полем с высоким градиентом около поверхности исследуемого вещества (позевая десорбция), или вторичную ионизацию. В последнем методе потоки первичных ионов, например Ag^+ , направляются на вещество, нанесенное на чистую поверхность серебряной пластинки. Эта поверхность является источником вторичных ионов изучаемого вещества.

1.4. Принципиальные схемы масс-спектрометров

Разделение и регистрация ионов осуществляются несколькими путями. Использование для регистрации фотопластинок отличает масс-спектрограф от масс-спектрометра, в котором ионные токи измеряются электрическими методами. Масс-спектрографы применяют для точного определения относительных атомных масс (Астон, 1919). Широко используются в химии масс-спектрометры, так как позволяют с большей точностью определять отношение ионных токов. Различают два класса масс-спектрометров: статические и динамические. В первом для разделения и фокусировки ионов применяют статические электрические или магнитные поля, а во втором — переменные электрические.

1.4.1. Магнитный масс-спектрометр

Принципы разделения ионов. Первый магнитный масс-спектрометр был сконструирован в 1918 г. Демпстером. Схема его используется и в современных приборах (рис. 1.5). В ионном источнике формируется пучок моноэнергетических ионов в поле ускоряющего

напряжения V с энергией:

$$mv^2/2 = eV, \quad (1.7)$$

где v — скорость иона; m — его масса; e — единичный заряд иона.

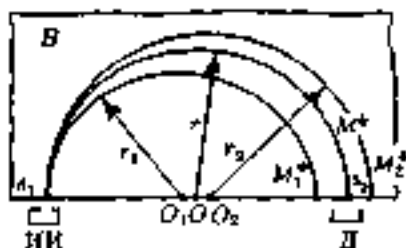


Рис. 1.5. Принципиальная схема масс-спектрометра:

ИИ — ионный источник; Д — детектор ионов; a_1 — входная и a_2 — выходная щели; B — магнитное поле, перпендикулярное плоскости рисунка; O_1, O_2, O_3 — центры и r_1, r_2 — радиусы окружностей, по которым движутся ионы M_1^+ , M_2^+ и M_3^+ .

Направленный перпендикулярно магнитному полю пучок ионов испытывает действие силы Лоренца

$$F = e[v \times B], \quad (1.8)$$

где B — индукция магнитного поля.

В магнитном поле ионы движутся по окружностям разных радиусов. Для положительных ионов это движение подчиняется правилу левой руки: ладонь направлена вдоль v , и в нее входят магнитные силовые линии B ; большой палец показывает направление силы F . В связи с возникшей перпендикулярностью векторов уравнение для силы имеет простой вид:

$$F = evB. \quad (1.9)$$

Динамическое выражение силы Лоренца можно приравнять центростремительной силе в кинематической форме:

$$mv^2/r = evB \quad (1.10)$$

или

$$r = mv/(eB), \quad (1.11)$$

где r — радиус кривизны траектории.

В постоянном магнитном поле B радиус r не изменяется и, следовательно, траектория движения иона является окружностью. Комбинируя уравнения (1.7) и (1.11), исключаем v и получаем для однозарядных ионов

$$m/\epsilon = r^2 B^2 / (2V). \quad (1.12)$$

Для заданных величин r , B и V можно измерить ток ионов массой m . Изменяя ускоряющий потенциал V (электростатическая развертка) или индукцию магнитного поля B (магнитная развертка), получают ионный масс-спектр. Более широко применяют магнитную развертку. Эксперименты по изучению зависимости ионного тока от энергии ионизирующих электронов E проводят при фиксированных значениях B и V .

Метабильный ион M_0^+ диссоциирует на пути до входа в амплитатор на две частицы: ион M_1^+ и нейтральную частицу $(M_0 - M_1)$, т. е.

$$M_0^+ = M_1^+ + (M_0 - M_1). \quad (1.13)$$

Предполагая, что в этом процессе выделяется незначительное количество внутренней энергии. Следовательно, первоначальный ион диссоциирует так, что осколки продолжают двигаться с той же скоростью v , что и ион M_0^+ , т. е.

$$eV = \frac{m_0 v^2}{2} = \frac{m_1 v^2}{2} + \frac{(m_0 - m_1) v^2}{2}, \quad (1.14)$$

где m_0 , m_1 — массы ионов M_0^+ и M_1^+ .

Таким образом, кинетическую энергию иона M_1^+ можно выразить через кинетическую энергию иона M_0^+ как $\frac{m_1}{m_0} \cdot eV$. Радиус окружности, по которой движется ион M_0^+ , непосредственно связан с массой и энергией иона выражением, вытекающим из уравнения (1.12):

$$r_0 = \frac{\sqrt{2m_0 eV}}{eB}. \quad (1.15)$$

Для осколочного иона M_1^+ имеем по аналогии

$$r_1 = \frac{\sqrt{2m_1 \frac{m_1}{m_0} eV}}{eB} \quad (1.16)$$

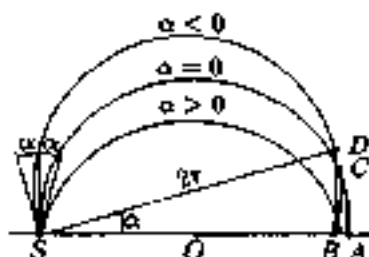


Рис. 1.6. Фокусировка по направлению в магнитном поле масс-спектрометра:

три окружности радиуса r пересекаются в S ; $\pm\alpha$ — углы вылета ионов из щели S ; $SO = OA = r$; $SB = SD \cos \alpha$

или из уравнения (1.12)

$$\frac{r^2 B^2}{2V} = \frac{m^*}{e} = \frac{m_1^2}{e m_0} \quad (1.17)$$

Из уравнения (1.17) следует, что осколочный ион появится на плоскости коллектора в том же месте, где и нормальный ион с эффективной массой $m^* = m_1^2/m_0$.

Так, в масс-спектре n -бутана наблюдаются диффузный пик с относительной молекулярной массой 31,9, что объясняют процессом:



так как $43^2/58 = 31,9$.

Характеристики масс-спектрометра. Важными характеристиками масс-спектрометра являются качество фокусировки пучка ионов, разрешающая сила и чувствительность.

Магнитное поле обладает особенностью фокусировать ионы по направлению. На рис. 1.6 представлена идеальная картина выхода ионов из ионного источника через щель s в направлении, параллельном ускоряющему электрическому полю. Часть ионов вылетает под небольшим углом к направлению поля, т. е. имеет место расхождимость пучка ионов. Так, ион, вылетавший вертикально вверх, опишет полуокружность диаметром $SA = 2m_0/(eB) = 2r$. Другой ион, вылетавший под малым углом α к направлению первого, будет двигаться по окружности, которая пересечет окружность для первого иона в точке C , а диаметр SA — в точке B . Таким образом, полная

фокусировка по направлению осуществляется в точке C . Но на линии SO расхождение траекторий невелико. Из рисунка видно, что $AB = SA - SB = 2r(1 - \cos \alpha) \sim r\alpha^2$. Отрезок AB определяет ошибку фокусировки, составляющую малое значение из-за квадратичной зависимости от α при малых α (порядка $1-2^\circ$). Формирование изображения источника и уменьшение расходимости пучка ионов в малом поле называется фокусировкой по направлению. Хорошая фокусировка важна для увеличения чувствительности и разрешающей способности (силы) прибора.

Разрешающая сила R спектрометра определяет возможность разделить два соседних пика — два иона с наибольшей массой m и массой $m + \Delta m$, и выражается уравнением

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{r}{s_1 + \delta + s_2}, \quad (1.18)$$

где s_1 — ширина выходной, s_2 — входной щели; δ — уширение пучка из-за несовершенства фокусировки (неоднородности магнитного поля, нестабильности V и других причин).

Например, разрешение 250 означает, что два одинаковых пика для ионов с относительными массами 251 и 250 разделены на листе самописца, и в минимуме между ними интенсивность тока не превышает 10% полного ионного тока. Радиус кривизны r в разных приборах составляет от 0,10 до нескольких метров и, конечно, определяет размеры прибора.

Приборы относятся к классу с низким разрешением, если $R \leq 2000$, и с высоким, если $R > 10000$. Разрешающая сила масс-спектрометров существенно зависит от вида и качества фокусировки.

Для уменьшения влияния магнитного поля на ионы в ионном источнике и коллекторе ионов широко используют масс-спектрометры секторного типа. В этих приборах магнитное поле создается между полюсами башмаками секторной формы, которые могут иметь любой секторный угол. В приборе Демпстера этот угол составляет 180° . На практике часто используется секторный угол 90° (рис. 1.7). Было показано, что если расходящийся пучок ионов входит и выходит из однородного магнитного поля перпендикулярно к его границам, то он фокусируется на прямой, проходящей через выходную щель ионного источника и центр кривизны траекторий ионов, который совпадает с вершиной сектора. На рис. 1.7 показана фокусировка по направлению. Разрешающая способность не за-

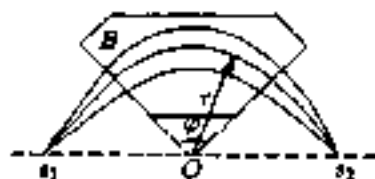


Рис. 1.7. Масс-спектрометр секторного типа

s_1 — входная, s_2 — выходная щели; B — секторное магнитное поле, $\varphi = 90^\circ$, O — центр сектора

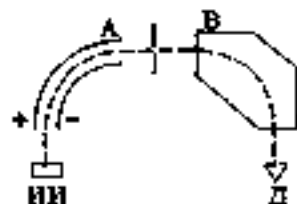


Рис. 1.8. Масс-спектрометр с двойной фокусировкой:

НИ — ионный источник; А — электростатический, В — магнитный анализаторы; Д — детектор ионов

висит от секторного угла. В секторных спектрометрах уменьшены размеры магнита, а ионный источник и коллектор вынесены из магнитного поля. Правда, это приводит к увеличению пути ионов, что обуславливает эффекты рассеяния иона на этом пути. Масса магнита пропорциональна r^3 . Поэтому с секторным магнитом можно достигнуть значительного разрешения при меньшей массе магнита.

Существенным недостатком магнитной фокусировки и разделения ионов является невозможность достигнуть максимального разрешения спектра из-за разброса ионов по энергиям. Для увеличения разрешения масс-спектра применяют двойную фокусировку (рис. 1.8). Ионы из ионного источника проходят через цилиндрический конденсатор с радиальным электрическим полем, в котором происходят фильтрация ионов по энергии и фокусировка по направлению для ионов одинаковой энергии. Затем пучок ионов входит в поперечное магнитное поле, на выходе из которого получают масс-спектр. Двойная фокусировка увеличивает разрешающую способность практически на порядок. Так, только с одним магнитным анализатором разрешение составляет в разных приборах от 300 до 3000. Двойная фокусировка увеличивает разрешение до 30000, а в специальных приборах — до 10^6 .

Чувствительностью прибора называют минимальное определяемое давление паров изучаемого вещества или максимальную массу этого вещества. Для создания условий образования ионов и их разделения требуются малые давления паров веществ и высокий вакуум в спектрометре (до 10^{-6} Па), что определяет ма-

Таблица 1.1. Масс-спектр паров NaF (1000 К)

Ион	Массовое* число	Относительная интенсивность, %	Ион	Массовое* число	Относительная интенсивность, %
F ⁺	19	1	NaF ⁺	42	5
Na ⁺	23	100	Na ₂ F ⁺	65	30

* Целочисленное значение относительной молекулярной массы.

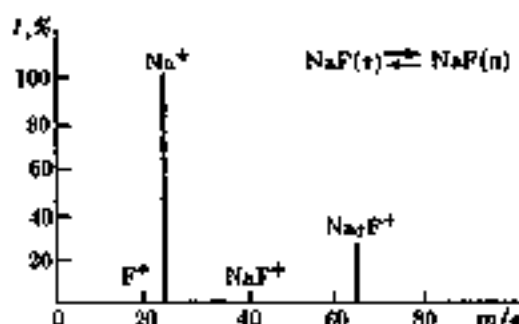


Рис. 1.9. Масс-спектр паров фторида натрия

лые ионные токи (10^{-14} – 10^{-8} А), регистрируемые на коллекторе, и малые расходы исследуемого вещества. Чувствительность масс-спектрометров достигает 10^{-14} Па до давления или при определении микрограммов до 10^{-7} % (более реально 10^{-4} – 10^{-3} %). Для получения масс-спектра достаточно нескольких микро- или миллиграммов вещества.

Результаты масс-спектрометрического эксперимента представляют в виде графика зависимости ионного тока от m/e (рис. 1.9) либо в виде таблиц (табл. 1.1), в которых за 100% принят пик для максимального ионного тока. В общем случае удается без труда обнаружить пик с интенсивностью, равной 1% от суммарного ионного тока.

Методика получения масс-спектра отрицательных ионов та же, за исключением изменения полярности электромагнита и ускоряющих потенциалов в ионном источнике.

Новые возможности перед масс-спектрометрией открылись при совместном использовании масс-спектрометра в хроматографах и созданием таким образом хромато-масс-спектрометров. Основная за-

дача, решаемая этим методом, — разделение, идентификация и количественный анализ веществ. Магнитные масс-спектрометры широко применяются в разных областях науки и техники, однако они имеют в недостатках, в частности, относительно низкую скорость измерений, большие габариты, массу, ограничения по массе иона.

1.4.2. Динамические масс-спектрометры

Разработаны методы получения масс-спектров в переменных электрических полях. Рассмотрим два типа динамических масс-спектрометров.

Времяпролетный масс-спектрометр. Принципиальная схема прибора относительно проста (рис. 1.10). Ионный источник испускает короткие импульсы ионов, поскольку электронная пушка работает в импульсном режиме (несколько микросекунд). Если все ионы начали движение из источника в момент ускоряющего импульса $0,01 \text{ мкс}$, то все они приобрели одинаковую энергию eV . Из равенства $mv^2/2 = eV$ следует, что скорость иона $v = \sqrt{2eV/m}$. Тогда время движения через участок дрейфа L составит:

$$t = \frac{L}{v} = L\sqrt{\frac{m}{2eV}}, \quad (1.19)$$

т. е. ионы разной массы пролетают участок дрейфа не за одно и то же время. Если детектор делается чувствительным только на короткий промежуток времени, то точное измерение времени между моментом активации источника и отключением детектора дает информацию о массе регистрируемых ионов. В некоторых схемах подключают осциллограф, на экране которого можно наблюдать последовательность пиков (массовый спектр) с амплитудами, пропорциональными числу ионов с определенной массой m в потоке. Период следования импульсов значительно превышает время пролета самых тяжелых ионов, что позволяет избежать наложения

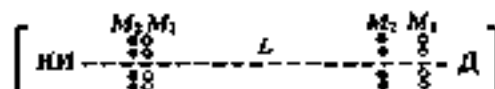


Рис. 1.10. Схема времяпролетного масс-спектрометра:

условно показано разделение пиков с массами M_1 и M_2 ; L — участок дрейфа; $ИИ$ — ионный источник; D — детектор пиков

спектра разных ионных пучков. Весь спектр можно получить за 10^{-7} с. Диапазон массовых чисел практически неограничен. Существенным недостатком этой методики было ограниченное разрешение. В настоящее время имеются приборы с разрешением в несколько тысяч.

Квадрупольный масс-спектрометр. На четыре электрода квадруполя попеременно подается переменное напряжение в форме $U + V_0 \cos \omega t$ на ось x и $-(U + V_0 \cos \omega t)$ на ось y (рис. 1.11). Принцип работы такого анализатора основан на том, что при прохождении ионов через квадруполь часть ионов может иметь ограниченную амплитуду колебаний, тогда как амплитуда колебаний другой части ионов неограниченно возрастает со временем. Первая часть ионов достигает детектора, а вторая часть нейтрализуется на поверхности электродов. Режим работы анализатора выбирают таким, чтобы он действовал как фильтр масс.

Прибор может работать при относительно высоких давлениях газа до 0,1 Па. Все это обусловлено тем, что уравнения движения иона в квадруполе задаются такими параметрами, как U , V_0 , ω , τ_0 , ϵ и η , но не содержат энергии иона. Разрешающую способность квадрупольного масс-спектрометра (до нескольких тысяч) в существенной степени определяет точность изготовления электродов и их установки порядка микрометра. Длина квадруполя от 0,2 до 1,0 м.

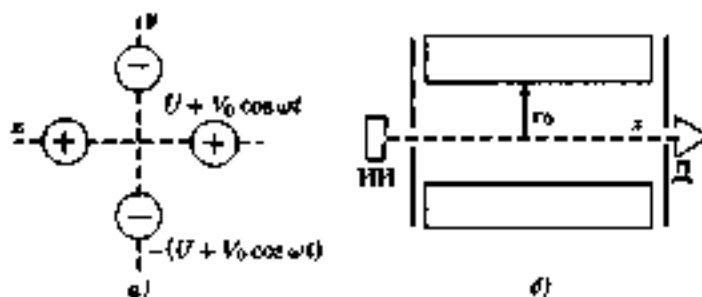


Рис. 1.11. Схема квадрупольного масс-спектрометра:

а — вид в плоскости yz ; б — вид вдоль оси x ; ИИ — ионный источник; Д — детектор ионов

1.4.3. Спектрометр нон-циклотронного резонанса

В магнитном поле, перпендикулярном траектории иона, последний движется по окружности (уравнение (1.10)). При этом период обращения T не зависит от энергии частицы, так как

$$T = 2\pi / \nu. \quad (1.20)$$

Подставляя выражение ν из уравнения (1.10), получаем

$$T = 2\pi m / (eB). \quad (1.21)$$

Частота вращения

$$\omega_c = 2\pi / T = eB / m. \quad (1.22)$$

Таким образом, для данного типа ионов период и частота зависят только от индукции магнитного поля и массы ионов. В связи с тем, что ионы из ионного источника вылетают под разными углами к магнитному полю, их траектория имеет форму цилиндрической спирали (рис. 1.12). Это увеличивает время движения иона в анализаторе до 5–10 мс, в то время как при движении по прямой это составляло бы доли микросекунды. Если теперь приложить переменное электрическое поле перпендикулярно магнитному полю, то на частотах $\omega = \omega_c$ будет поглощаться энергия вследствие циклотронного эффекта ускорения движения иона с раскручиванием спирали. Функция поглощения энергии от частоты дает масс-спектр.

Для спектрометра нон-циклотронного резонанса не требуется низкого давления. Поскольку частота циклотронного резонанса ио-

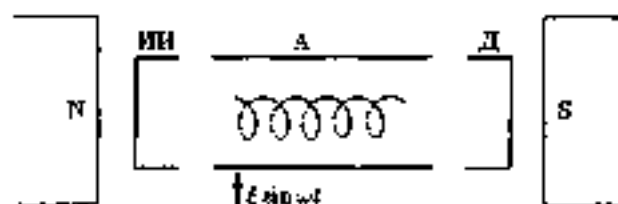


Рис. 1.12. Схема спектрометра нон-циклотронного резонанса:

N и S — полюса магнита; ИИ — ионный источник; Д — детектор ионов; А — анализатор; траектория иона — спираль; направление переменного электрического поля показано стрелкой

на не зависит от его скорости, случайные столкновения с молекулами газа не влияют на определяемую частоту. Поэтому ионциклотронный резонанс можно использовать для изучения реакций ионов и нейтральных частиц.

Отрицательные ионы, образованные при столкновении с медленными электронами, движутся по спирали с противоположным направлением вращения. Они также могут быть зарегистрированы при частоте, соответствующей их массе.

Первый прибор ионциклотронного резонанса был сконструирован в 1958 г.

Применение масс-спектрометрии

2.1. Идентификация и установление строения веществ

Точное значение относительной молекулярной массы, полученной из измерения в масс-спектре тока молекулярных ионов, необходимо для установления молекулярной формулы вещества. В настоящее время относительная молекулярная масса измеряется в атомных единицах массы (а.е.м.), которая составляет $\frac{1}{12}$ массы изотопа $^{12}\text{C} = 12,000000$. В этой шкале атом водорода H имеет массу 1,007825, а кислорода $^{16}\text{O} = 15,994914$. Таким образом, масса атома, измеренная с высокой точностью, отличается от массового числа. Так, для CO_2 и C_2H_4 оно равно 44, но их точные относительные молекулярные массы равны соответственно 43,989828 и 44,062600, т.е. разница составляет 0,072772 а.е.м. Масс-спектрометр с разрешением 1000 позволяет разделить пучки ионов CO_2^+ ионов, так как их массы равны соответственно 27,9949 и 28,0062 а.е.м. На масс-спектрометре с разрешением в 100000 однозначно определена, например, молекулярная формула адреналина $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$.

Определение атомного состава по точному значению массы проводится с использованием таблиц точных масс для различных соотношений числа атомов C, H, O и N как наиболее распространенных элементов. Точное измерение масс не заменяет элементного анализа. Оба метода взаимно дополняют друг друга. Элементный анализ обеспечивает независимую проверку молекулярной формулы и чистоты вещества.

При исследовании с невысоким разрешением дополнительно к определению типа молекулярного иона с массовым числом M измеряют пики для изотопных ионов, включающих более легкие или более тяжелые изотопы (с массовыми числами $M \pm 1$, $M \pm 2$ и т.п.). Одновременное присутствие нескольких изотопов в молекуле маловероятно, так как естественная распространенность, например, более тяжелых изотопов C, H, O и N незначительна и отношение распространенностей мало: $^{13}\text{C} : ^{12}\text{C} = 1 \cdot 10^{-2}$; $^2\text{H} : ^1\text{H} = 1,6 \cdot 10^{-4}$; $^{15}\text{N} : ^{14}\text{N} = 4 \cdot 10^{-3}$; $^{17}\text{O} : ^{16}\text{O} = 2 \cdot 10^{-2} : 4 \cdot 10^{-4} : 1$. Однако это отношение для хлора $^{35}\text{Cl} : ^{37}\text{Cl} = 3 : 1$ и для брома $^{79}\text{Br} : ^{81}\text{Br} = 1 : 1$. Молекулярный ион с массовым чи-

Таблица 2.1. Отношение интенсивностей пиков ионов M^+ , $(M + 1)^+$ и $(M + 2)^+$ *

Массовое число M	$I(M + 1)/I(M)$	$I(M + 2)/I(M)$
$M = 15$		
NH	0,40	< 0,01
CH ₃	1,13	< 0,01
$M = 30$		
NO ⁺	0,42	0,20
N ₂ H ₂	0,79	< 0,01
CH ₂ O	1,15	0,20
CH ₃ N ⁺	1,53	0,01
C ₂ H ₆	2,26	0,01
$M = 31$		
NOH	0,44	0,20
N ₂ H ₃	0,81	< 0,01
CH ₂ O ⁺	1,17	0,20
CH ₃ N	1,54	< 0,01

* Наиболее распространенные фрагментарные ионы

слом $M + 1$ включает все возможные комбинации изотопов элементов молекулы, например $^{12}C_{w-1}^{13}CH_xO_pN_z$; $^{12}C_wH_{z-1}DO_pN_z$; $^{12}C_wH_z^{18}O_{p-1}^{17}ON_z$; $^{12}C_wH_zO_p^{14}N_{z-1}^{15}N$. Следовательно, в масс-спектре, наряду с ионом M^+ , будет присутствовать ион $(M + 1)^+$ с интенсивностью, пропорциональной распространенности изотопов. Малая вероятность присутствия в молекуле двух, например, тяжелых изотопов одного вида или различных атомов приводит к меньшей интенсивности пика для ионов $(M + 2)^+$.

В широко используемых справочных таблицах приводятся обычно соотношения интенсивностей пиков молекулярных ионов с массовыми числами $M + 1$ и $M + 2$. В качестве минимального значения отношение $I(M + 2)/I(M)$ для экспериментального исследования принято 0,01. Табл. 2.1 иллюстрирует соотношения интенсивностей пиков молекулярных ионов с разным содержанием изотопов. Использование естественного распределения изотопов при анализе массы молекулярного иона ограничено в справочных таблицах значением $M \approx 250$ из-за малых различий в относительных интенсивностях ионов M^+ , $(M + 1)^+$ и $(M + 2)^+$ при значительном числе комбинаций атомов.

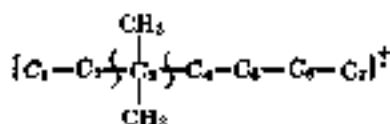
При значительных энергиях ионизирующих электронов (~ 70 эВ) в масс-спектре может практически отсутствовать молекулярный ион. Тогда проводят эксперимент при уменьшении энергии ионизирующих электронов или используют отрицательные ионы, или изменяют метод ионизации, применяя химическую ионизацию или ионизацию неоднородным электрическим полем. Если указанные приемы неэффективны, то проводят химическую модификацию соединения, т. е. получают производное исходного вещества, молекулярный ион которого стабилен. Для этого вводят в молекулу группуировки с низкими потенциалами ионизации или удаляют из молекулы группу, дестабилизирующую молекулярный ион.

Установив молекулярную формулу вещества, можно определять химическое строение молекулы. На основе брутто-формулы для органического соединения вычисляют фактор неопределенности, который состоит в том, что, заменяя галоген на CH_2 , а кислород или серу на CH_2 , а азот на CH -группу, получают формулу углеводорода. Сопоставление с $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ дает число кратных связей или насыщенных циклов. Такая альтернатива разрешается анализом данных ИК, УФ и ЯМР спектроскопии.

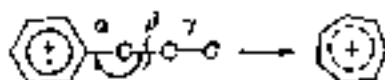
Дальнейший ход расшифровки масс-спектра основывается на закономерностях фрагментации. Спектр, содержащий много осколочных ионов, интенсивность пиков которых увеличивается с уменьшением m/e , как правило, соответствует алифатическому углеводороду или его производному. Как уже указывалось, ароматические соединения имеют интенсивный пик молекулярного иона. Главные осколочные ионы позволяют выяснить основные направления диссоциативной ионизации. Предполагаемый путь фрагментации проверяют анализом положений пиков метастабильных ионов.

Примером установленных закономерностей фрагментации являются следующие схемы разрыва связей.

1. В разветвленных углеводородах наиболее вероятен разрыв связей у места ветвления:

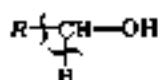


2. Вероятность разрыва связи C-H уменьшается с увеличением длины цепи углеводорода.
3. В ароматических производных наиболее вероятен разрыв β -связи с образованием перегрунтовочного трониланового иона $C_7H_7^+$:



«Рыболовный крючок» означает предполагаемый переход электрона при фрагментации.

4. В масс-спектрах спиртов характерными осколочными ионами являются ионы с массами 31 и $M-1$, которые соответствуют следующей схеме разрыва связей:



Предполагают, что при образовании иона происходит стабилизация за счет образования краткой связи $\text{CH}_2=\overset{+}{\text{O}}\text{H}$ (31) или $\text{RCH}=\overset{+}{\text{O}}\text{H}$ ($M-1$). Также же схемы возможны для разветвленных спиртов.

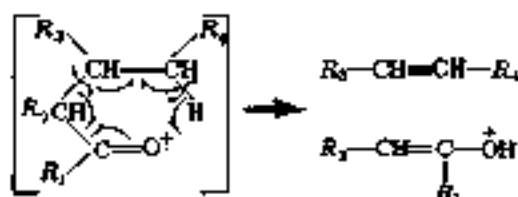
5. Для аминов $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{R}$ характерен разрыв α -связи



с образованием иона $\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2=\text{CH}_2$ (30). Значительным также является ион $\text{H}_2\overset{+}{\text{N}}=\text{CHR}$ ($M-1$).

6. Масс-спектр кетонов $\begin{matrix} R_1 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ R_2 \end{matrix}$ содержит ионы $R_1-\text{C}\equiv\overset{+}{\text{O}}$ и $R_2-\text{C}\equiv\overset{+}{\text{O}}$. Если алкильная цепь содержит три и более атомов

углерода, то происходит разрыв β -связей и далее перегруппировка с участием атома водорода:



В этом случае кроме иона образуется устойчивая нейтральная молекула олефина.

7. Металлорганические соединения обладают крайне низкой энергией связи металл — углерод, что приводит к резкому уменьшению интенсивности молекулярного пика в масс-спектре.
8. Аллифатические фториды, хлориды и бромиды дают малую интенсивность молекулярного пика, но обладают значительной силой молекулярного иона.

Подобные и более детальные закономерности установлены для многих классов соединений. Они позволяют в определенной мере объяснить и предсказать фрагментацию молекулярных ионов и, наоборот, на основании масс-спектра установить химическое строение молекул. Трудность состоит в том, что отсутствуют расчеты фрагментации молекул и данные о строении ионов. Степень достоверности, с которой определенная структура может быть приписана тем или иным ионам, весьма ограничена. Практически редко удается установить полную структуру соединения на основе только масс-спектра. Наиболее эффективно совместное использование нескольких физико-химических методов.

Широкое применение для установления структуры молекул (химического строения) масс-спектрометрия нашла в органической химии, поскольку гомологические ряды позволяют выявить закономерности, связывающие химическое строение и масс-спектр.

2.2. Определение потенциалов ионизации молекул и появления ионов

Расчет энергий разрыва химических связей. В связи с тем, что согласно принципу Франка-Кондона при ионизации переход от молекулы к иону происходит без изменения геометрии ядерной конфигурации, т. е. вертикально, в большинстве случаев получают ион в возбужденном колебательном состоянии, так как потенциальная кривая или поверхность иона несколько сдвинута по отношению к нейтральной молекуле.

Потенциал ионизации, соответствующий переходу с нулевого колебательного уровня молекулы на нулевой колебательный уровень основного электронного состояния иона, называется адиабатическим потенциалом ионизации. В эксперименте при ионизации электропным ударом в основном осуществляется вертикальный переход на верхние колебательные уровни с образованием возбужденного иона. Следовательно, измерения приводят не к адиабатическим, а к вертикальным потенциалам ионизации, которые всегда больше первых. Задача экспериментатора — приблизить условия ионизации к адиабатическим. Адиабатический потенциал ионизации может быть получен спектроскопическим путем. Так, для H_2 адиабатический потенциал ионизации равен 15,427 эВ, а вертикальный 16,07 эВ, т. е. разница составляет около 0,4 эВ.

Для сложных многоатомных молекул потенциальные поверхности многомерны, однако для качественной характеристики процессов ионизации модель двумерных потенциальных кривых может быть сохранена. Для этого удобно рассматривать многоатомную молекулу как состоящую из двух частей — радикалов R_1 и R_2 .

При определении потенциалов ионизации проводят регистрацию ионного тока в зависимости от напряжения, ускоряющего ионизирующие электроны, т. е. от их энергии E . При этом получают так называемые кривые эффективности ионизации $I(E)$, соответствующие кривым $\sigma(E)$ (рис. 2.1). В связи с некогерентностью ионизирующих электронов (разброс их по энергии достигает 0,5—1,0 эВ) и распределенном ионах по колебательно-вращательным уровням энергии начальный участок кривой $I(E)$ имеет пологий подъем («хвост» кривой ионизации), а затем кривая переходит в линейную область. Поэтому экстраполяция линейного участка до пересечения с осью абсцисс дает завышенные значения потенциалов ионизации, являющиеся их верхним пределом.

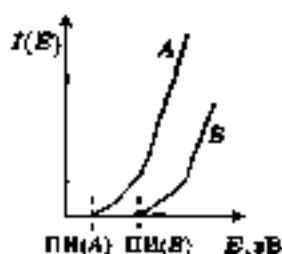


Рис. 2.1. Начальные участки кривых ионизации для исследуемого объекта и стандартного вещества (например, Ar):

$ПИ(A)$ и $ПИ(B)$ — потенциалы ионизации молекул A и B

Для увеличения точности определения потенциалов ионизации методом электронного удара применяют специальные методы, увеличивающие моноэнергетичность электронов. Съемка кривых эффективности ионизации вещества, молекулы (или атомы) которых имеют известные потенциалы ионизации и одинаковую линейную часть этих кривых, позволяет скорректировать определение потенциала ионизации исследуемого вещества (рис. 2.1) Использование такого стандарта более надежно, если ионизационные потенциалы объекта и стандарта имеют близкие значения. Достижимая точность определения составляет 0,1 эВ.

Фотонионизация приводит к повышению точности на порядок (до $\sim 0,01$ эВ), так как кривая ионизации имеет ступенчатый характер (см. рис. 1.4).

Если использовать источник радикалов, например, при разложении $Pb(C_2H_5)_4$ и т. п., то теми же методами определяют потенциалы ионизации радикалов.

При диссоциативной ионизации наблюдают осколочные ионы, для которых могут быть получены кривые эффективности ионизации. Для этого проводят измерение течения исследуемого иона, варьируя E . Потенциал появления иона (ПП) при диссоциативной ионизации молекулы на ион R_1^+ и радикал R_2 запишется в виде

$$ПП(R_1^+) = D(R_1 - R_2) + ПИ(R_1) + T(R_1^+, R_2) + E(R_1^+, R_2), \quad (2.1)$$

где $ПП(R_1^+)$ — потенциал появления иона $R_1 = M - R_2$; $D(R_1 - R_2)$ — энергия диссоциации молекулы R_1R_2 ; $T(R_1^+, R_2)$ — кинетическая

энергия осколков R_1^+ и R_2 ; $E(R_1^+, R_2)$ — энергия возбуждения R_1^+ и R_2 .

Обычно считают, что потенциал появления иона соответствует минимальной энергии возбуждения E , которую принимают равной нулю. Часто также не учитывается кинетическая энергия R_1^+ и R_2 , значение которой мало по сравнению с ПП и ПИ. В более тщательных экспериментах $T(R_1^+)$ измеряется, например, методом отклоняющего поля. Зная кинетическую энергию $T(R_1^+)$, можно вычислить $T(R_2) = \frac{m(R_2)}{m(R_1)}T(R_1^+)$.

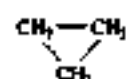
Измерив ПП (R_1^+), рассчитывают энергию диссоциации

$$D(R_1 - R_2) \approx \text{ПП}(R_1^+) - \text{ПИ}(R_1) \quad (2.2)$$

В то же время уравнение (2.2) позволяет определять потенциал ионизации радикалов

$$\text{ПИ}(R_1) \approx \text{ПП}(R_1^+) - D(R_1 - R_2) \quad (2.3)$$

Значения ПИ для ряда соединений можно использовать, например, для их сопоставления:

Молекула	ПИ, эВ	Молекула	ПИ, эВ	Радикал	ПИ, эВ
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	11,21	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	10,51	$\dot{\text{C}}\text{H}_3$	9,95
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	9,73	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	9,06	$\text{CH}_2=\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2$	8,16
$\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3$	10,36	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	8,26	$\text{C}_6\text{H}_5-\dot{\text{C}}\text{H}_2$	7,76
	10,06				

Значения ПИ уменьшаются для молекул, имеющих кратные связи и сопряженные кратные связи, что согласуется с представлениями об отрыве внешнего электрона с верхней занятой молекулярной орбитали (МО). При наличии кратных связей и сопряженных связей уменьшается разность энергий между верхней связывающей МО и разрыхляющей МО.

В алканах ПИ уменьшается с увеличением числа атомов углерода от 12,98 эВ в CH_4 до 10,06 эВ в *n*-гептане. Этот факт указывает на то, что МО охватывает всю молекулу, а не локализована на связи.

Найдена линейная корреляция между ПИ аминов и эфиров, аминов и алкильных радикалов. Значения ПИ важны для исследования комплексов с переносом заряда, термодинамических расчетов, строения ионов и т. п.

Интересные и важные результаты получают при определении энергий разрыва химических связей, D , кДж/моль:

Молекула	D	Молекула	D	Молекула	D
CH_3-H	428	CH_2-Cl	338	$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$	252
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{H}$	407	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{Cl}$	254	$\text{O}_2\text{N}-\text{NO}_2$	57
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{H}$	323	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{Cl}$	254	$\text{F}_2\text{N}-\text{NF}_2$	80
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{H}$	426	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{Cl}$	202		

Значительное уменьшение энергии разрыва связей $\text{C}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{Cl}$ в ароматических и бензильных производных подтверждает представление о сопряжении в соответствующих радикалах. Энергия разрыва $\text{N}-\text{N}$ -связи также зависит от заместителей и валентного состояния атома N.

В отличие от средней энергии связей, характеризующих энергию атомизации молекулы, энергии разрыва связей изменяются по мере отрыва атомов. Так, $D(\text{HO}-\text{H}) = 495,6$ кДж/моль, но $D(\text{O}-\text{H}) = 425,0$ кДж/моль, при средней энергии связи $E(\text{O}-\text{H}) = 461$ кДж/моль.

С точки зрения теории химического строения большой интерес представляют данные для энергий диссоциации двухатомных молекул и ионов элементов первой группы. Так, $D(\text{H}_2) > D(\text{H}_2^+)$ (433,9 и 256,9 кДж/моль), что соответствует ослаблению двухцентровой связи при удалении одного спаренного электрона. Однако простая концепция спаренных электронов, осуществляющих связь, не согласуется с данными для других молекул и ионов:

Молекула или ион	Li_2	Li_2^+	Na_2	Na_2^+	K_2	K_2^+
D , кДж/моль	79,5	121,8	71,4	94,5	53,8	98

2.3. Масс-спектральные термодинамические исследования

Определение парциального давления паров веществ. Если чистый газ направляют в ионизационную камеру через капилляр, причем скорость откачки и другие условия течения газа сохраняются

постоянства, то интенсивность полного тока для какого-либо иона в масс-спектре соединения пропорциональна давлению газа внутри ионного источника, которое определяет частоту столкновений при ионизации. Давление в ионном источнике в свою очередь пропорционально давлению пара (газа) в системе напуска, причем молекулярное истечение газа не меняет этого давления.

В соответствии с уравнением (1.3) для ионного тока можно выразить n_j через p_j — парциальное давление в напускной системе — следующим образом. Интенсивность пучка молекул при молекулярном течении через отверстие с малой площадью δS определяется соотношением

$$I_j^0 = \frac{1}{4} n_j^0 \bar{v}_j \delta S, \quad (2.4)$$

где n_j^0 — число молекул в единице объема напускной системы; \bar{v}_j — средняя скорость молекул.

В ионном источнике n_j пропорциональна n_j^0 , т. е. отношению

$$n_j \sim \frac{I_j^0}{v_j \delta S} = \frac{1}{4} n_j^0 \sim \frac{p_j}{kT}, \quad (2.5)$$

где k — постоянная Больцмана; T — термодинамическая температура; $n_j^0 = p_j/kT$ — уравнение идеального газа. Из уравнения (1.3) получаем прямую зависимость I_j от p_j :

$$I_j = n_j I_c \sigma_j t = K' \frac{p_j \sigma_j t}{T}, \quad (2.6)$$

где K' — приборная постоянная.

Из уравнения (2.6) получим выражение для p_j :

$$p_j = K_j I_j T = \frac{K}{\sigma_j} I_j T, \quad (2.7)$$

где K_j — коэффициент чувствительности для ионов типа j ; K — константа чувствительности прибора. Парциальное давление вещества можно определять, измеряя I_j . При этом уравнение (2.7) запишется в виде

$$p_j = K_{ij} I_j T = \frac{K}{\sigma_{ij}} I_j T, \quad (2.8)$$

где K_{ij} — коэффициент чувствительности; σ_j — сечение ионизации молекулы типа j с образованием ионов типа i , т. е. парциальное сечение диссоциативной ионизации. Если измеряют интенсивность всех линий масс-спектра, то

$$p_j = \frac{K}{\sigma_j} T \Sigma I_{ij}. \quad (2.9)$$

Постоянную пропорциональности легко определить, используя стандартное вещество с известным давлением и сечением ионизации, например кадмий, серебро, золото, платина и др.

Определение теплоты сублимации. Зависимость давления от температуры позволяет рассчитать теплоты сублимации ΔH_{sj} , если воспользоваться уравнением Клаузиуса—Клапейрона и уравнением (2.7):

$$\ln p_j = - \frac{\Delta H_{sj}}{RT} + B_j \quad \text{или} \quad \ln I_j T = - \frac{\Delta H_{sj}}{RT} + C. \quad (2.10)$$

Так, графит при $T = 2400$ К имеет давление около $4 \cdot 10^{-3}$ Па. При этом в парах присутствуют атомы углерода (C_1) и молекулы C_2 и C_3 . Соответственно найдены теплоты сублимации $\Delta H_{s1} = 726$; $\Delta H_{s2} = 851$ и $\Delta H_{s3} = 803$ кДж/моль.

Определение константы равновесия химической реакции и теплоты реакции. Общее выражение для константы равновесия K_p может быть преобразовано следующим образом:

$$K_p = \frac{\prod_i p_i^{\nu_i}}{\prod_j p_j^{\nu_j}} = T^{\Sigma \nu_i - \Sigma \nu_j} \frac{\prod_i K_i^{\nu_i} I_i^{\nu_i}}{\prod_j K_j^{\nu_j} I_j^{\nu_j}}, \quad (2.11)$$

где i — продукты реакции; j — исходные вещества; K_p — безразмерная функция.

Введем величину K_I и выразим ее через K_p :

$$K_I = \frac{\prod_i I_i^{\nu_i}}{\prod_j I_j^{\nu_j}} = K_p T^{\Sigma \nu_i - \Sigma \nu_j} \frac{\prod_j K_j^{\nu_j}}{\prod_i K_i^{\nu_i}} = \text{const } K_p T^{\Sigma \nu_i - \Sigma \nu_j} \quad (2.12)$$

или

$$\ln K_I = \ln K_p + (\Sigma \nu_i - \Sigma \nu_j) \ln T + B, \quad (2.13)$$

где B — постоянная величина.

Зависимость K_I от теплоты реакции ΔH выражается уравнением

$$\ln K_I = -\frac{\Delta H_T^\circ}{RT} + C + (\Sigma n_i - \Sigma n_j) \ln T. \quad (2.14)$$

Таким образом, при измерении K_I в относительно узком интервале температур, предполагая величины ΔH_T° и C постоянными, можно определять теплоту реакции.

Если определены парциальные давления при температуре T и найдена K_p , а также рассчитано изменение энтропии процесса по третьему закону термодинамики, то можно также вычислить ΔH_T° реакции на основе уравнения

$$-RT \ln K_p = \Delta H_T^\circ - T \Delta S_T^\circ \quad (2.15)$$

или

$$\Delta H_T^\circ = T \Delta S_T^\circ - RT \ln K_p. \quad (2.16)$$

В отличие от органической химии, в области неорганической химии масс-спектрометрия используется в основном (исключая аналитические применения) для термодинамических исследований. Этот метод дал возможность изучать важнейшие процессы, происходящие при испарении веществ. Так, при исследовании системы $\text{La}-\text{La}_2\text{O}_3$ оказалось, например, что пар содержит La и LaO . Из масс-спектра определены $\Delta H_f(\text{La})$, $\Delta H_f(\text{LaO})$ и $D(\text{LaO})$. В системе $\text{Ba}-\text{BaO}$ в парах найдены молекулы BaO , Ba_2O , Ba_2O_2 , Ba_3O_3 .

Расшифровка масс-спектра. При сложном составе пара системы, в которой имеет место химическое равновесие, возможны взаимное наложение масс-спектров отдельных компонентов пара за счет диссоциативной ионизации. Такое наложение практически исключает возможность определения чувствительности прибора по отношению к компонентам пара с меньшей относительной молекулярной массой. Например, в паре хлорида натрия присутствуют молекулы NaCl , Na_2Cl_2 и Na_3Cl_3 . Ионные токи Na^+ и NaCl^+ обусловлены фрагментацией всех трех молекул. Задача расшифровки масс-спектра состоит в следующем:

- 1) определить молекулярный предшественник пика;
- 2) найти парциальный ионный ток I_{ij} и рассчитать $I_j = \sum_i I_{ij}$;
- 3) определить коэффициенты чувствительности K_I или K_{ij} .

Решение этой задачи позволяет провести термодинамическое исследование системы. При изучении газов или относительно летучих веществ используют внешние напусковые системы. Для исследования труднолетучих веществ, требующих нагревания до высоких температур, применяют специальные камеры.

Испаритель с эффузионной ячейкой Кнудсена. Эффузионная ячейка нашла широкое применение для изучения термодинамического равновесия конденсированная фаза — пар. Она представляет собой изотермический сосуд, в котором, несмотря на удаление части вещества в процессе эффузии (истечения), пар в камере остается насыщенным (рис. 2.2). Эффузионное отверстие имеет форму и размеры, обеспечивающие молекулярный характер истечения. Материал камеры не должен взаимодействовать с исследуемым веществом, если это не предполагается заранее.

Разработана специальная теория эффузионного метода исследования при давлениях вещества ~ 10 Па. Если производится полное изотермическое испарение заданной навески вещества, то возможно определение коэффициентов чувствительности K_1 из уравнения Герца — Кнудсена:

$$n_j = \delta S L (2\pi RT M_j)^{-1/2} \int_0^t p_j(t) dt = D_j K_{1j} \int_0^t I_{1j}(t) dt \quad (2.17)$$

где n_j — количество вещества (число молей), испарившегося за время t ; δS — площадь эффузионного отверстия; L — коэффициент Клаузиуса, зависящий от формы отверстия и табулированный для разных форм отверстий; M_j — молярная масса.

Уравнение (2.17) позволяет произвести калибровку прибора без использования стандартного вещества. Далее, если определить константу чувствительности прибора K по стандарту, зная K_j или K_{1j} ,

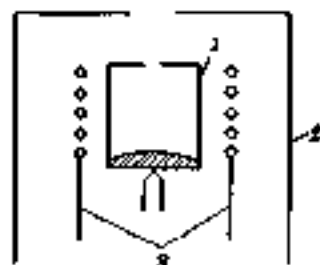
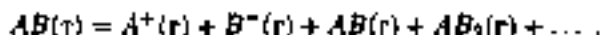


Рис. 2.2. Испаритель с эффузионной ячейкой Кнудсена.

1 — ячейка с отверстием; 2 — экран; 3 — источник нагрева.

можно рассчитать сечение ионизации молекулы σ_j или σ_{ij} , соответственно, по уравнениям (2.7) и (2.8).

Ион-молекулярные равновесия. Для ряда неорганических систем, включающих соединения щелочных элементов, можно достигнуть температур, при которых в газовой фазе будет иметь место равновесие с участием ионов, т. е. ионизация происходит в результате теплового возбуждения молекул.



Концентрация ионов, как правило, на четыре-пять порядков ниже концентрации нейтральных молекул. Это позволяет пренебречь влиянием кулоновских сил и объемных зарядов и рассматривать газ, находящийся внутри эффузионной ячейки как идеальный. В результате появляется возможность расчета констант ион-молекулярных равновесий типа

$$K_p = \frac{P_A + P_B}{P_{AB}}$$

В эксперименте до изучения ион-молекулярных равновесий проводится определение ларичальных давлений положительных и отрицательных ионов и нейтральных молекул на основе измерений соответствующих ионных токов. При этом следует отметить, что равновесные ионы в ячейке вытягиваются прямо в анализатор электродами соответствующей полярности. Нейтральные молекулы подвергаются ионизации и затем направляются в анализатор. Все измерения проводятся в одном эксперименте, но в разных режимах работы возможного источника.

На основе значений K_p ион-молекулярных равновесий рассчитывают важные для химии характеристики — энергии образования ионов, энергии разрыва химических связей, величину сродства к электрону и потенциалы ионизации молекул. Так, при измерении температурной зависимости констант ион-молекулярных равновесий для хлоридов натрия, калия, рубидия и бромидов калия было установлено, что энергии разрыва связей $M^+ - MX$ (где M — атом металла, X — атом галогена) составляют 150–200 кДж/моль, уменьшаясь от натрия к рубидию и от хлора к бромю.

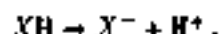
Мерой стабильности ионов AlF_4^- и $Al_2F_7^-$ следует считать сродство молекул AlF_3 и Al_2F_6 к фторид-иону F^- , т. е. энергию разрыва связей $AlF_3 - F^-$ и $Al_2F_6 - F^-$. Из данных по ион-молекулярным

равновесным ладучены следующие значения: $D_0(\text{AlF}_3-\text{F}^-) = 480$ и $D_0(\text{Al}_2\text{F}_4-\text{F}^-) = 510$ кДж/моль. Сопоставление с $D_0(\text{AlF}_2-\text{F}) = 610$ кДж/моль показывает, что средство молекул AlF_3 и Al_2F_4 к иону F^- лишь немного уступает энергии разрыва очень прочной связи AlF_2-F .

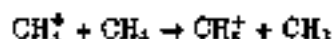
Исследование меж-молекулярных реакций методом химической ионизации и не-циклотронного резонанса дает возможность устанавливать различие в строениях одинаковых по составу ионов, измерять относительную основность соединений путем обменных реакций типа



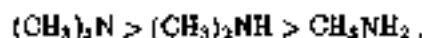
для относительную кислотность протонных кислот для процесса



Так, в реакции ион-радикала CH_3^+ с металлом



образуется устойчивый ион метана CH_5^+ . Реакция экзотермична. Доказано, что основность аминов в газовой фазе убывает в ряду

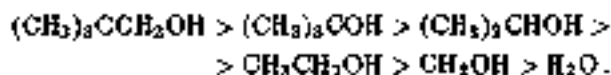


который отличается для ряда растворов в воде:



что объясняется сольватацией.

Неожиданный ряд кислотности выявлен для спиртов:

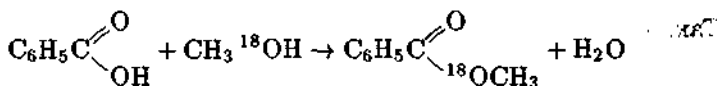


Он означает, что алкильные группы стабилизируют отрицательный заряд. В газовой фазе толуол оказался более сильной кислотой, чем CH_3OH и H_2O , хотя в водном растворе имеется обратное соотношение.

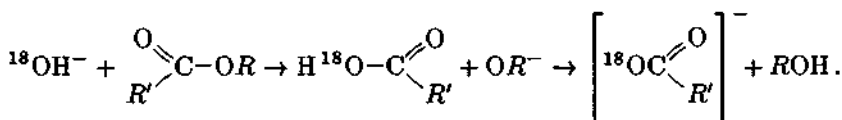
2.4. Масс-спектрометрия в химической кинетике

Общий принцип применения метода масс-спектрометрии в кинетических исследованиях основан на возможности идентификации и определения количества веществ во времени, т. е. на аналитических приложениях метода. Константы скоростей элементарных процессов в условиях равновесного энергетического распределения участвующих в химической реакции частиц по степеням свободы определяют из измерений концентрации реагирующих веществ и продуктов реакции. Таким образом были определены константы очень быстрых реакций атомов Н с молекулами F_2 , Cl_2 , O_2 , C_2H_4 , C_3H_6 , радикалами CH_3 , HO_2 и т. п.

Наиболее распространенным способом изучения механизма реакции оказался *метод изотопной метки*, которая представляет, например, более тяжелый изотоп элемента. Так, для реакции бензойной кислоты с метанолом, меченым кислородом-18,



найденно, что именно кислород спирта становится эфирным кислородом. Реакция этерификации происходит с отщеплением группы OH от кислоты и атома H от спирта. Гидролиз эфира протекает по обратной реакции:



Изотопная метка активно используется в масс-спектрометрии для исследования механизма фрагментации и установления структуры ионов. Использование дейтерированного метанола позволило предположить, что при ионизации отщепление водорода осуществляется, в основном, от метильной группы:



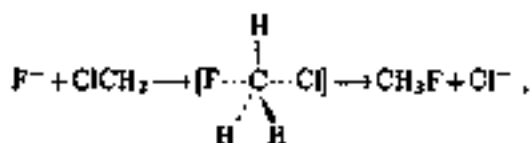
или



Однако показано, что упрощенные представления о разрыве связей в исходной молекуле при образовании осколочных ионов неверны. Например, найдено, что отщепление радикала $^{13}\text{CH}_3$ от молекулы $\text{CH}_3-^{13}\text{CH}_2-\text{CH}_3$ происходит с участием центрального атома. Изотопная метка использовалась для доказательства тропицеиновой структуры иона C_3H_7^+ , который образуется при ионизации толуола. Многочислены применения этого метода при исследовании перегруппировок в ионах.

Метод нон-циклотронного резонанса (НЦР) позволил определить такие основные кинетические характеристики, как порядок и молекулярность реакции, константы скорости химических реакций, а также изучать механизм химических реакций.

Исследование аклассической реакции нуклеофильного замещения в газовой фазе методом НЦР, например



показало, что скорость этого процесса очень большая и константа скорости $k_2 = 48 \cdot 10^{13} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Это значительно превышает константу скорости реакции, например, в водном растворе: $k_2 = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (25°C). Столь большая разница в скоростях реакций объясняется совершенно различным их механизмом.

В газовой фазе образование активированного комплекса происходит без преодоления барьера активации (рис. 2.3, 1), наоборот, энергия его ниже, чем исходной системы. Затем происходит перегруппировка активированного комплекса с небольшой энергией активации и затем распад на свободные частицы CH_3F и Cl^- .

При реакции в растворе вследствие сольватации иона энергия активированного комплекса выше, чем энергия исходной системы (рис. 2.3, 2).

* * *

Методы масс-спектрометрии имеют очень широкое применение в различных областях науки и практики. Основные направления развития аппаратуры, естественно, идут по пути повышения разре-

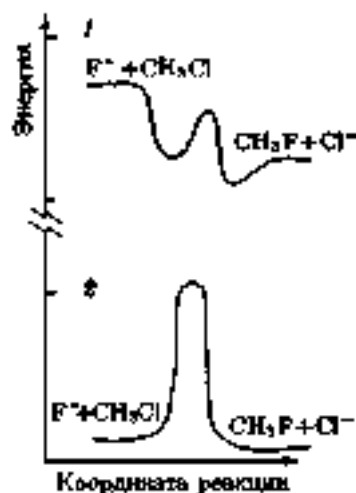


Рис. 2.3. Энергетическая диаграмма пути реакции в газовой фазе (1) и в растворе (2)

шающей способности, чувствительности и автоматизации на основе использования ЭВМ, а также увеличения интервала измеряемых масс-номеров, разработки новых методов ионизации. Совершенствование аппаратуры расширяет возможности применения методов. Они являются перспективными в области термодинамических исследований, а масс-спектрометрия высоких давлений важна для изучения технологических процессов.

Структурные исследования в существенной мере опираются на приближенные представления об образовании ионов и их фрагментации. Дальнейшее их развитие должно сопровождаться большим привлечением квантовохимических расчетов структур молекул и ионов.

Значительная роль принадлежит масс-спектрометрии в изучении кинетики и механизмов химических реакций, особенно элементарных химических актов, в том числе ион-молекулярных, процессов возбуждения, ионизации, фрагментации и перестройки молекул.

Огромная информация, полученная при изучении масс-спектров, систематизирована в справочниках. Для ее использования разработаны соответствующие алгоритмы. Создан банк данных по термодинамическим свойствам веществ, называемый НВТАНТЕРМО. Располагая термодинамическими функциями и термохимическими

характеристиками веществ, можно рассчитать равновесия разнообразных процессов. Результаты этих расчетов используются в различных областях науки и техники: при оптимизации металлургических процессов, для выяснения поведения ионизирующей радиации в МГД-генераторах, для обработки режимов транспортных реакций при получении полупроводниковых материалов и т. п.

Контрольные вопросы и задания

Глава 1

1. Какие методы ионизации используют в масс-спектрометрии? Почему используют различные методы ионизации?
2. Какие типы ионов наблюдают в масс-спектре? В каких условиях и для какого типа молекул мала вероятность образования молекулярного иона?
3. Дайте определение понятия сечения ионизации. Будет ли и как будет сечение ионизации зависеть от энергии ионизирующих электронов?
4. В чем состоит принципиальная схема масс-спектрометра?
5. Назовите особенности статических масс-спектрометров. Есть ли ограничение по массе иона?
6. Назовите типы динамических масс-спектрометров.
7. В чем состоит фокусирующее действие магнитного поля анализатора в масс-спектрометре?
8. Что называется разрешающей силой масс-спектрометра и чем она определяется? Каковы пути ее увеличения?
9. Что называется чувствительностью масс-спектрометра и чем она определяется?
10. Каковы принципы работы спектрометра ион-циклотронного резонанса?

Глава 2

11. На чем основана идентификация ионов в масс-спектре?
12. Как устанавливается брутто-формула вещества?
13. Приведите примеры закономерностей диссоциативной ионизации органических соединений.
14. Как определяются потенциалы ионизации молекул? Почему при фотоионизации точность определения потенциалов ионизации наибольшая?

15. В чем состоит различие вертикальных и адиабатических потенциалов ионизации?
16. Как определяются энергии разрыва химических связей? Какие данные нужны для их определения?
17. Каковы экспериментальные условия проведения масс-спектрометрического термодинамического эксперимента?
18. Укажите условия для определения парциальных давлений паров веществ, теплот сублимаций и теплот реакций.
19. Назовите методы исследования ион-молекулярных реакций.
20. Как используется изотопная метка для изучения механизма химических реакций?
21. Назовите области применения спектроскопии лок-циклотронного резонанса.

Часть вторая

Методы определения электрических дипольных моментов молекул

Различный характер распределения электрического заряда в молекулах позволяет разделить их на два основных класса — полярные и неполярные. К полярным молекулам относятся молекулы, обладающие важной электрической характеристикой — дипольным моментом. В 1912 г. П. Дебай впервые ввел представление о дипольном моменте как о величине, определяющей распределение положительных и отрицательных зарядов в молекуле. Им создана теория поляризации диэлектриков в электрическом поле и разработаны экспериментальные методы измерения дипольных моментов молекул в газовой фазе и в растворе. До сих пор эти методы являются основными для определения дипольных моментов. Однако методы Дебая имеют некоторые ограничения, так как не позволяют изучать труднорастворимые соединения, например соли и оксиды металлов, или неустойчивые соединения.

В настоящее время созданы новые методы, основанные на использовании молекулярных лучков. В молекулярном лучке молекулы не претерпевают взаимных столкновений и движутся параллельно.

При воздействии внешнего неоднородного электрического поля молекулы пучка частично ориентируются в этом поле и отклоняются от первоначальной траектории.

В целом при воздействии такого поля происходит расфокусировка и смещение молекулярного пучка, что позволяет определять наличие или отсутствие собственного дипольного момента молекул и определять его значение.

Квантовомеханическая теория открыла новые возможности в определении дипольных моментов на основе эффекта Штарка, который заключается в расщеплении вращательных уровней энергии полярной молекулы в электрическом поле. Степень расщепления энергетических уровней зависит от напряженности электрического поля.

В спектре поглощения этот эффект проявляется в увеличении числа линий вращательных переходов.

Значение дипольного момента можно определить по значениям частот вращательных переходов. Одновременно при этом определяют вращательные постоянные, прямо связанные с геометрией молекулы.

Дипольные моменты нашли широкое применение в химии для оценки полярности молекул, для расчета дипольных моментов химических связей в соответствии с аддитивной схемой и на основе знания геометрии молекулы. Такое важное свойство, как приближенное постоянство дипольного момента той или иной химической связи в разных молекулах, используется для решения структурных задач химии.

Теоретические основы методов

3.1. Электрический дипольный момент молекулы

Различный характер распределения электрического заряда в молекуле дает возможность разделить все молекулы на два основных класса — полярные и неполярные. К полярным молекулам относятся молекулы, обладающие электрическим дипольным моментом.

Дипольный момент молекулы μ является вектором

$$\mu = \sum_i e_i r_i, \quad (3.1)$$

где e_i — заряды частиц в молекуле; r_i — их радиусы-векторы.

Для непрерывного распределения заряда в молекуле с плотностью $\rho(x, y, z)$ вектор μ задается тремя компонентами (проекциями) первого момента электрического заряда μ_x , μ_y и μ_z , при этом, например,

$$\mu_x = \iiint x \rho(x, y, z) dx dy dz.$$

Вектор μ нейтральных молекул не зависит от выбора начала координат. Абсолютное значение μ рассчитывается на основе проекций μ_x , μ_y и μ_z в соответствии с уравнением

$$\mu^2 = \mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2. \quad (3.2)$$

Рассматривая отдельно ядра и электроны, можно представить молекулу в виде диполя:

$$\mu = q l, \quad (3.3)$$

где $q = e \sum_i z_i$ — сумма положительных зарядов; l — вектор, направленный, как принято в химии, от центра тяжести положительных зарядов к центру тяжести отрицательных зарядов (l — расстояние между этими центрами). Возможность подобной замены обусловлена тем, что электрическое поле такого диполя на больших по сравнению с l расстояниях эквивалентно полю соответствующей молекулы. Размерность μ выражается произведением заряд \times длина;

1 Физические методы исследования в химии

в СИ единицей величины μ является Кл·м; внесистемная единица — дебай Д равна $1\text{Д} = 3,34 \cdot 10^{-30}$ Кл·м.

Полярные молекулы характеризуются симметрией C_{∞} , C_n или C_{nv} . У молекул, имеющих ось симметрии, дипольный момент направлен вдоль этой оси. Если в молекуле есть плоскость симметрии, то вектор μ лежит в этой плоскости. Молекула не имеет дипольного момента ($\mu = 0$), если имеется зеркально-поворотная ось S_n любого порядка, например ось S_2 в молекуле H_2 или в линейной молекуле CO_2 (центр симметрии соответствует оси S_2), ось S_4 в тетраэдрической молекуле CH_4 и в октаэдрической молекуле SF_6 , ось S_6 в плоской молекуле BCl_3 и т. п. О симметрии молекул см. гл. 9.

Дипольный момент молекулы является ее важной физической характеристикой, которая непосредственно связана с ее строением и определяет характер взаимодействия полярных молекул, а также их ориентацию во внешнем электрическом поле, что в свою очередь обуславливает диэлектрические свойства вещества.

Дипольный момент изолированной молекулы называется *собственным* или *постоянным дипольным моментом молекулы* (μ_0). При поляризации молекул в электрическом поле высокой частоты возникает *индуцированный дипольный момент молекулы* (μ_{E}), который обусловлен смещением электронного облака молекул. В статических полях или полях с относительно низкими частотами колебаний происходит поляризация вещества в целом, включающая не большое смещение ядер и преимущественную ориентацию молекул вдоль поля. *Индуцированный ориентационный дипольный момент молекулы* (μ_{O}) зависит от постоянного дипольного момента μ_0 . Экспериментально измеренные в электрическом поле величины связаны с индуцированными дипольными моментами, из которых можно определить постоянный дипольный момент молекулы μ_0 .

3.2. Энергия молекулы во внешнем электрическом поле

Энергия молекулы как системы электрических зарядов e , во внешнем электрическом поле может быть представлена суммой потенциальных энергий зарядов в этом поле:

$$U = \sum e_i \varphi(r_i), \quad (3.4)$$

где $\varphi(r_i)$ — потенциал в точке r_i .

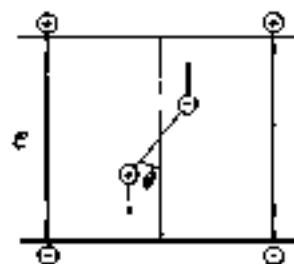


Рис. 3.1. Пара сил, действующая на диполь в однородном электрическом поле

Если электрический потенциал $\varphi(r)$ мало изменяется на расстоянии, соответствующем размеру молекулы, то его можно разложить в ряд Маклорена и ограничиться двумя первыми членами этого разложения:

$$\begin{aligned} \varphi(r) &= \varphi(0) + \sum_{\xi=r, x} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \xi} \right)_0 \xi + \frac{1}{2} \sum_{\xi} \sum_{\eta} \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \xi \partial \eta} \right)_0 \xi \eta + \dots \\ &\approx \varphi(0) + \sum_{\xi} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \xi} \right)_0 \xi = \varphi(0) + r \cdot \nabla \varphi, \end{aligned} \quad (3.5)$$

где $\nabla \varphi \equiv \text{grad} \varphi = \mathcal{E}_0$ — напряженность электрического поля для $r = 0$.

Тогда для нейтральных молекул $\sum e_i = 0$ и

$$U = \sum e_i \varphi(0) - \sum e_i r_i \cdot \mathcal{E}_0 = -\mathcal{E}_0 \sum e_i r_i \quad (3.6)$$

или, так как $\sum e_i r_i = \mu$,

$$\boxed{U = -\mu_0 \cdot \mathcal{E}} \quad (3.7)$$

Во внешнем однородном поле ($\mathcal{E} = \text{const}$) на молекулу, обладающую дипольным моментом, с одной стороны, действует пара сил, которая стремится повернуть ось диполя в направлении поля, так как на равные по значению положительные и отрицательные заряды действуют одинаковые силы в противоположных направлениях (рис. 3.1). С другой стороны, внешнее поле смещает заряды противоположных знаков, т. е. поле поляризует молекулу. Поэтому энергия молекулы в электрическом поле определяется двумя составляющими — работой поворота молекулы и работой поляризации.

Энергия поворота для жесткого диполя μ_0 задается уравнением

$$U_r = -\mu_0 \mathcal{E} \cos \theta, \quad (3.8)$$

где θ — угол между \mathcal{E} и μ_0 .

Энергия поляризации молекулы определяется поляризуемостью молекулы, которая в общем анизотропна и представляется тензором $\|\alpha_{ij}\|$.

Поскольку лишь очень малая часть молекул во внешнем относительно слабом поле ориентирована вдоль этого поля, в удовлетворительном приближении для решения поставленной задачи определения индуцированного дипольного момента достаточно рассматривать произвольно ориентированную молекулу со средней статической поляризуемостью α ($\alpha = \frac{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3}{3}$, где $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ — главные значения статической поляризуемости). Такое приближение вполне удовлетворительно для диэлектрических измерений, в которых преобладающую роль играет ориентационная поляризация. Влияние ориентации молекул в электрическом поле на электронную поляризуемость учитывается в методе эффекта Керра.

Поляризация молекулы в статическом поле \mathcal{E} выражается в появлении индуцированного дипольного момента, пропорционального \mathcal{E} , за счет смещения электронов и ядер:

$$\mu = (\alpha_e + \alpha_n)\mathcal{E} = \alpha_D \mathcal{E}, \quad (3.9)$$

где α_e — электронная поляризуемость; α_n — атомная поляризуемость; α_D — суммарная деформационная поляризуемость в статическом поле.

Энергия поляризации (деформации) молекулы будет выражаться интегралом

$$U_D = - \int_0^{\mathcal{E}} \mu d\mathcal{E} = - \int_0^{\mathcal{E}} \alpha_D \mathcal{E} d\mathcal{E} = - \frac{\alpha_D \mathcal{E}^2}{2}. \quad (3.10)$$

Уравнение для полной энергии молекулы в электрическом поле можно представить в виде суммы уравнений (3.8) и (3.10), т. е.

$$U_{\mathcal{E}} = U_r + U_D = -\mu_0 \mathcal{E} \cos \theta - \frac{\alpha_D \mathcal{E}^2}{2}. \quad (3.11)$$

3.3. Ориентационная поляризация молекул

Характеристики молекул газа подчиняются статистическим законам. Действие электрического поля на молекулы газа не приводит к долгой ориентации молекул в связи с их тепловым движением.

П. Дебай использовал статистическую теорию ориентации, которую разработал П. Ланжевэн для постоянных магнитных моментов парамагнитных тел, и создал теорию дипольных диэлектриков.

Эта теория основана на следующих допущениях для газа в электрическом поле:

- 1) плотность газа настолько низка, что энергия диполь-дипольного взаимодействия молекул мала по сравнению с тепловой энергией ($\sim kT$) и ее можно пренебречь;
- 2) поле \mathcal{E} не оказывает возмущающего действия на дипольный момент молекулы;
- 3) энергия молекулы в поле \mathcal{E} мала по сравнению со средней тепловой энергией молекулы:

$$\mu_0 \mathcal{E} \ll kT. \quad (3.12)$$

Поляризация газа как диэлектрика будет определяться средним дипольным моментом молекулы в поле \mathcal{E} , т. е. усреднением суммы уравнений (3.8) и (3.9):

$$\bar{\mu} = \mu_0 \overline{\cos \theta} + \bar{\alpha}_D \mathcal{E}, \quad (3.13)$$

где θ — угол между \mathcal{E} и μ_0 — меняется от 0 до π .

Как уже отмечалось, в условиях рассматриваемого эксперимента можно принять $\bar{\alpha}_D = \alpha_D$. Согласно статистической механике, при тепловом равновесии

$$\overline{\cos \theta} = \frac{\int \cos \theta e^{-\frac{\mu_0 \mathcal{E} \cos \theta}{kT}} d\Omega}{\int e^{-\frac{\mu_0 \mathcal{E} \cos \theta}{kT}} d\Omega}, \quad (3.14)$$

где $d\Omega$ — элемент телесного угла $2\pi \sin \theta d\theta$ (конуса).

Тогда, используя уравнение (3.8), получим

$$\overline{\cos \theta} = \frac{\int_0^\pi \cos \theta \exp\left(\frac{\mu_0 \mathcal{E} \cos \theta}{kT}\right) \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp\left(\frac{\mu_0 \mathcal{E} \cos \theta}{kT}\right) \sin \theta d\theta}. \quad (3.15)$$

Уравнение (3.15) для условия $\mu_0 \varepsilon \ll kT$ можно упростить и провести интегрирование. Так как

$$\exp\left(\frac{\mu_0 \varepsilon \cos \theta}{kT}\right) \approx 1 + \frac{\mu_0 \varepsilon \cos \theta}{kT},$$

то, вводя новую переменную $x = \cos \theta$, перепишем уравнение (3.15) и получим значение $\overline{\cos \theta}$ в явном виде:

$$\overline{\cos \theta} \approx \frac{\int_{-1}^{+1} \left(x + \frac{\mu_0 \varepsilon}{kT} x^2\right) dx}{\int_{-1}^{+1} \left(1 + \frac{\mu_0 \varepsilon}{kT} x\right) dx} = \frac{0 + \frac{2\mu_0 \varepsilon}{3kT}}{2 + 0} = \frac{\mu_0 \varepsilon}{3kT}. \quad (3.16)$$

Таким образом, $\overline{\mu}$ можно рассматривать как индуцированный дипольный момент μ :

$$\overline{\mu} = \frac{\mu_0^2 \varepsilon}{3kT} + \alpha_D \varepsilon = \mu. \quad (3.17)$$

Из уравнения (3.17) следует, что можно формально ввести ориентационную поляризуемость молекулы:

$$\alpha_r = \mu_0^2 / (3kT). \quad (3.18)$$

Эта величина не является молекулярной постоянной, так как зависит от T . Индуцированный дипольный момент является суммой:

$$\mu = (\alpha_D + \alpha_r) \varepsilon = \overline{\mu}_r + \overline{\mu}_D. \quad (3.19)$$

Полезно оценить относительную величину μ_r для $\varepsilon = 10^6$ В/см и $\mu_0 = 3,34 \cdot 10^{-30}$ Кл·м при $T = 300$ К:

$$\frac{\mu_r}{\mu_D} = \frac{\mu_0 \varepsilon}{3kT} \approx 10^{-2} \div 10^{-3}.$$

По причине малого значения μ_r оправдано использование приближенного равенства $\overline{\mu}_D = \alpha_D \varepsilon$, так как доля ориентированных молекул в применяемых полях действительно мала. Кроме того, $\alpha_r > \alpha_D$ для $\mu_0 > 3,34 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Так можно оценить порядок α_r по уравнению (3.18) при $T = 300$ К:

$$\alpha_r = \frac{\mu_0^2}{3kT} = \frac{10^{-58}}{3 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 3 \cdot 10^2} \approx 1 \cdot 10^{-39} \text{ Кл} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{В}^{-1}.$$

Суммарная поляризуемость молекулы в электрическом поле будет равна:

$$\alpha = \alpha_c + \alpha_D + \alpha_r. \quad (3.20)$$

3.4. Эффект Штарка и квантовомеханический подход к выводу ориентационной поляризации молекул

Если однородное электрическое поле \mathcal{E}_z направлено вдоль оси z , то классическая функция Гамильтона для молекулы в этом поле в соответствии с уравнениями (3.6) или (3.7) будет иметь вид

$$H = H_0 - \sum c_i z_i \mathcal{E}_z, \quad (3.21)$$

где z_i — координата i -того заряда; H_0 — функция Гамильтона для молекулы в отсутствие внешнего поля.

В связи с тем, что $\mathcal{E}_z = \text{const}$, преобразуем уравнение (3.21) следующим образом:

$$H = H_0 - \mathcal{E}_z \sum c_i z_i = H_0 - \mu_z \mathcal{E}_z. \quad (3.22)$$

Перейдем теперь к стационарному нерелятивистскому уравнению Шредингера

$$\hat{H}\psi_n = E_n \psi_n, \quad (3.23)$$

где \hat{H} — оператор Гамильтона, равный $H_0 - \mu_z \mathcal{E}_z$; ψ_n — ортонормированная волновая функция молекулы для состояния n ; E_n — энергия этого состояния.

Умножив уравнение (3.23) на комплексно-сопряженную функцию и интегрируя это произведение, получаем

$$\int \psi_n^* \hat{H} \psi_n d\tau = E_n \int \psi_n^* \psi_n d\tau = E_n. \quad (3.24)$$

Поскольку выражение $\int \psi_n^* \hat{H} \psi_n d\tau = E_n^0$ не зависит от \mathcal{E}_z , то

$$\frac{\partial}{\partial \mathcal{E}_z} \left\{ \int \psi_n^* \hat{H} \psi_n d\tau - \mathcal{E}_z \int \psi_n^* \mu_z \psi_n d\tau \right\} = - \int \psi_n^* \mu_z \psi_n d\tau = -(\mu_z)_n. \quad (3.25)$$

Здесь и далее $\langle \rangle$ — символ среднего. Следовательно,

$$\langle \mu_z \rangle_n = - \frac{\partial E_n}{\partial \mathcal{E}_z} = \mu_{nz}. \quad (3.26)$$

Это есть квантовомеханическое определение проекции индуцированного дипольного момента молекулы на направление электрического поля.

Таким образом, дипольный момент молекулы является средним для данного состояния ψ_n , обладающего энергией E_n в поле \mathcal{E}_z .

Находим выражение E_n в электрическом поле \mathcal{E}_z на примере линейной молекулы. В отсутствие поля энергия вращения (жесткий ротор) для линейной молекулы дается уравнением

$$E_n^0 = h^2 B J(J+1), \quad (3.27)$$

где $B = h^2/(8\pi^2 I)$ — вращательная постоянная; I — момент инерции; J — вращательное квантовое число.

Волновая функция вращения линейной молекулы $\psi_{JM}(\theta, \varphi)$ определяется двумя квантовыми числами J и M (M — определяет проекцию момента количества движения на ось z и изменяется от $-J$ до $+J$), а также зависит от двух переменных — угла θ (угол между осью z и осью молекулы) и угла φ (азимутальный угол). Волновая функция имеет следующий вид:

$$\psi_{JM}(\theta, \varphi) = N_{JM} P_J^{JM}(\cos \theta) e^{iM\varphi}, \quad (3.28)$$

где $N_{JM} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{2J+1}{2} \cdot \frac{1}{J+|M|} \right)^{1/2}$ — нормировочный множитель; $P_J^{JM}(\cos \theta)$ — присоединенные полиномы Лежандра, которые являются действительными функциями θ .

Поскольку внешнее поле \mathcal{E}_z можно рассматривать как небольшое возмущение, вполне обоснованно использование теории возмущений. При этом вращательную энергию молекулы в поле \mathcal{E}_z можно представить в виде ряда

$$E_n = E_n^0 + E_n^1 + E_n^2, \quad (3.29)$$

где E_n^1 и E_n^2 — энергии возмущения первого и второго порядка соответственно.

В соответствии с уравнением (3.22) возмущение функции Гамильтона составляет

$$H' = -\mu_z \mathcal{E}_z = -\mu_0 \mathcal{E}_z \cos \theta. \quad (3.30)$$

Тогда для линейной молекулы

$$E' = \int \psi_{JM}^* H' \psi_{JM} d\tau = -\mu_0 \mathcal{E}_z \int |\psi_{JM}|^2 \cos \theta d\tau = 0. \quad (3.31)$$

Это тождество является следствием того, что $|\psi_{JM}|^2$ есть четная функция $\cos \theta$, а произведение $\psi_{JM}^* \cos \theta$ — нечетная функция. Интегрирование нечетной функции в полном пространстве тождественно дает нуль.

Энергия возмущения второго порядка выражается уравнением

$$E_n^{(2)} = \sum_m \frac{H'_{nm} H'_{mn}}{E_n^0 - E_m^0}, \quad (3.32)$$

где $H'_{nm} = \int \psi_n^0 H' \psi_m^0 d\tau$ и ψ_n^0, ψ_m^0 — волновые функции; E_n^0, E_m^0 — энергии невозмущенной молекулы в состояниях n и m . Для H'_{nm} производится перестановка сомножителей, т. е. под интегралом вместо $\psi_m^0 H' \psi_n^0$.

Для вращательного движения линейных молекул в поле E_z можно записать матричный элемент H'_{nm} в следующей форме:

$$H'_{nm} = H'_{J,M,J',M'} = \int \psi_{J,M}^0(-\mu_0 E_z \cos \theta) \psi_{J',M'}^0 d\tau, \quad (3.33)$$

где $n = JM$, а $m = J'M'$. При этом $H'_{nm} = H'_{m'n}$.

Далее, учитывая рекуррентные соотношения

$$\cos \theta P_J^{(M)} = \frac{J - |M| + 1}{2J + 1} P_{J+1}^{(M)} + \frac{J + |M|}{2J + 1} P_{J-1}^{(M)} \quad (3.34)$$

и условие ортогональности

$$\int_{-1}^{+1} P_J^{(M)} P_{J'}^{(M)} d \cos \theta = \begin{cases} 0 & \text{при } J \neq J', \\ \frac{2}{2J+1} \cdot \frac{(J+M)!}{(J-M)!} & \text{при } J = J'. \end{cases} \quad (3.35)$$

можно показать, что $H'_{J,M,J',M'} \neq 0$ только при $M = M'$ и $J = J' \pm 1$. Это правило отбора для J и M .

Следовательно,

$$E_{JM}^{(2)} = \frac{|H'_{J,M,J-1,M}|^2}{E_J^0 - E_{J-1}^0} + \frac{|H'_{J,M,J+1,M}|^2}{E_J^0 - E_{J+1}^0}, \quad (3.36)$$

где

$$|H'_{J,M,J-1,M}|^2 = \mu_0^2 E_z^2 \left\{ \frac{(J+M)(J-M)}{(2J+1)(2J-1)} \right\} \quad (3.37a)$$

и

$$|H'_{J,M,J+1,M}|^2 = \mu_0^2 E_z^2 \left\{ \frac{(J+M+1)(J-M+1)}{(2J+1)(2J+3)} \right\}. \quad (3.37b)$$

Было рассмотрено направление поля вдоль оси z . Если для данной системы координат поле направлено вдоль x или y , то

$$\mu_x = \mu_0 \sin \theta \cos \varphi \quad (3.38a)$$

и

$$\mu_y = \mu_0 \sin \theta \sin \varphi, \quad (3.38b)$$

и $E_{JM}^{(2)} \neq 0$ при $M' = M \pm 1$ и $J' = J \pm 1$, т. е. правила отбора изменяются.

Продолжим рассмотрение поля \mathcal{E}_z . Поскольку вращательная энергия невозмущенного состояния известна и задается уравнением (3.27), на его основе получаем равенство:

$$E_J^0 - E_{J-1}^0 = \hbar B J(J+1) - \hbar B(J-1)J = 2\hbar B J \quad (3.39)$$

и

$$E_J^0 - E_{J+1}^0 = \hbar B J(J+1) - \hbar B(J+1)(J+2) = -2\hbar B(J+1). \quad (3.40)$$

Теперь по уравнениям (3.36), (3.37а, б), (3.39), (3.40) найдем энергию возмущения второго порядка отдельно для $J=0$ и $M=0$, т. е.

$$E_{00}^{\prime\prime} = -\frac{1}{2\hbar B} \frac{\mu_0^2 \mathcal{E}_z^2}{3} \quad (3.41)$$

и для

$$E_{JM}^{\prime\prime} = -\frac{\mu_0^2 \mathcal{E}_z^2}{2\hbar B} \left\{ \frac{3M^2 - J(J+1)}{J(J+1)(2J-1)(2J+3)} \right\}. \quad (3.42)$$

Эти уравнения и определяют эффект Штарка — расщепление вращательных энергетических уровней полярных молекул в поле \mathcal{E}_z , давая возможность находить дипольный момент для определенного вращательного состояния:

$$\mu_{JMz} = -\frac{\partial E_{JM}^{\prime\prime}}{\partial \mathcal{E}_z}. \quad (3.43)$$

Для состояния $J=0$, $M=0$ имеем

$$\mu_{0z} = \frac{\mu_0 \mathcal{E}_z}{3\hbar B}, \quad (3.44)$$

а для состояния $J \neq 0$ соответственно:

$$\mu_{JMz} = \frac{\mu_0^2 \mathcal{E}_z}{\hbar B} \left\{ \frac{3M^2 - J(J+1)}{J(J+1)(2J-1)(2J+3)} \right\}. \quad (3.45)$$

Найдем значение дипольного момента для $J \neq 0$, усредненным для различных M , т. е.

$$\mu_{Jz} = \frac{\sum_{M=-J}^{M=+J} \mu_{JMz} e^{-\frac{E_J^0}{kT}}}{\sum_{M=-J}^{M=+J} e^{-\frac{E_J^0}{kT}}}. \quad (3.46)$$

Однако $(E_{J,M}^+ - E_{J,M}^-) \ll kT$. Поэтому можно упростить уравнение (3.46) и принять, что

$$\mu_{J,M} = \sum_{M=J}^{M=+J} \mu_{J,M} / (2J+1). \quad (3.47)$$

При проведении суммирования $\sum M^2$ получим

$$\sum_{M=-J}^{M=+J} M^2 = 2(1^2 + 2^2 + \dots + J^2) = \frac{J(J+1)(2J+1)}{3}. \quad (3.48)$$

Следовательно,

$$\sum_{M=-J}^{M=+J} [2M^2 - J(J+1)] = J(J+1)(2J+1) - (2J+1)J(J+1) = 0.$$

Таким образом, $\mu_{J,M} = 0$ для $J \neq 0$.

В итоге оказалось, что средний дипольный момент по всем вращательным состояниям будет определяться молекулами на уровне с $J = 0$:

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{\sum \mu_{J,M} g_J e^{-\frac{E_J}{kT}}}{\sum g_J e^{-\frac{E_J}{kT}}} = \frac{\mu_{0,0}}{\sum g_J e^{-\frac{E_J}{kT}}}, \quad (3.49)$$

где g_J — кратность вырождения уровня E_J .

В статистической термодинамике для вращения молекул сумму по J аппроксимируют интегралом

$$\sum_J g_J e^{-\frac{E_J}{kT}} \approx \int_0^{\infty} (2J+1) e^{-\frac{h^2 J(J+1)}{8\pi^2 I kT}} dJ = \frac{kT}{hB}. \quad (3.50)$$

Тогда окончательно пишем

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{\mu_0^2 \epsilon_z}{3hB} \cdot \frac{hB}{kT} = \frac{\mu_0^2 \epsilon_z}{3kT}. \quad (3.51)$$

Учитывая, что

$$\langle \mu_z \rangle = \alpha \cdot \epsilon_z,$$

находим полное согласие с уравнением (3.18).

Таким образом, уравнения для ориентационной поляризуемости, полученные на основе квантовомеханического и классического подходов рассмотренной задачи, совпали. Это обусловлено тем, что разности уровней энергии вращения малы по сравнению с тепловой энергией молекул. Но квантовомеханический подход открывает возможность определения дипольных моментов, если наблюдать переходы между различными уровнями энергии. Это реализуется в методах электрического резонанса (см. разд. 4.4) и микроволновой спектроскопии (см. разд. 5.5).

3.5. Диэлектрик в электрическом поле

Вещества, состоящие из полярных и неполярных молекул, в основном, являются диэлектриками. Если диэлектрик поместить в электрическое поле конденсатора, то происходит *поляризация диэлектрика*, которая обуславливает изменение электрического поля конденсатора. Пусть *поверхностная плотность зарядов* на пластинах конденсатора равна $+\rho_s$ и $-\rho_s$ соответственно. Тогда внутри конденсатора, расстояние между пластинами которого в вакууме равно l , а линейные размеры пластин значительно больше l , создается однородное электрическое поле, равное по модулю

$$\mathcal{E}_0 = \rho_s / \epsilon_0, \quad (3.52)$$

где ϵ_0 — электрическая постоянная.

Уравнение (3.52) следует из законов электростатики.

Заполнение пространства между пластинами конденсатора диэлектриком приводит к уменьшению напряженности поля по модулю в ϵ раз:

$$\mathcal{E} = \frac{\mathcal{E}_0}{\epsilon} = \frac{\rho_s}{\epsilon \epsilon_0}, \quad (3.53)$$

где ϵ — *статическая диэлектрическая проницаемость диэлектрика*.

Уменьшение напряженности электрического поля в конденсаторе вызвано поляризацией диэлектрика, т. е. накоплением отрицательных зарядов на поверхности диэлектрика вблизи положительно заряженной пластины и положительных зарядов вблизи отрицательно заряженной пластины. В объеме диэлектрика индуцированные заряды компенсируются.

Поверхностная плотность зарядов диэлектрика ρ'_s может быть выражена через среднюю величину индуцированных вдоль поля молекулярных диполей $|\langle \mu \rangle|$ и число молекул n в 1 м^3 вещества, т. е.

$$\rho'_s = n |\langle \mu \rangle|. \quad (3.54)$$

Средний дипольный момент $\langle \mu \rangle$ пропорционален эффективному полю \mathcal{E}' , действующему на молекулу, и равен

$$\langle \mu \rangle = \alpha \mathcal{E}', \quad (3.55)$$

где α — суммарная поляризуемость.



Рис. 3.2. Модель распределения зарядов в диэлектрике для расчета локального поля в центре сферы с радиусом r_0 .

В связи с тем, что реальный диэлектрик, например в газообразном состоянии, не представляет собой непрерывную среду, необходимо рассматривать суммарное поле, которое включает поле свободных зарядов на обкладках конденсатора \mathcal{E}_0 и поле всех остальных молекул диэлектрика. С увеличением расстояния от рассматриваемой молекулы суммарное поле остальных молекул, находящихся за сферой радиуса r_0 , в которой находится молекула, может быть представлено полем непрерывной среды (рис. 3.2).

Кроме того, на отдельную молекулу действует локальное поле индуцированных ею же зарядов на поверхности сферы радиуса r_0 (рис. 3.2).

На основе электростатики можно получить выражение для локального поля в центре сферы через поверхностную плотность заряда ρ'_s :

$$\mathcal{E}' = \mathcal{E} + \frac{1}{3\epsilon_0} \rho'_s. \quad (3.56)$$

В приближении слабого взаимодействия молекула поле молекул внутри сферы компенсируется и равно нулю. Поскольку ρ'_s связана с поляризуемостью молекул уравнениями (3.54) и (3.55), то

$$\mathcal{E}' = \mathcal{E} + \frac{1}{3\epsilon_0} \alpha \mathcal{E}'. \quad (3.57)$$

Отсюда находим, что

$$\mathcal{E}' = \frac{\mathcal{E}}{1 - \frac{1}{3\epsilon_0} \alpha}. \quad (3.58)$$

Теперь можно найти связь между диэлектрической проницаемостью вещества ϵ и поляризуемостью молекул α , используя уравнение для электрической индукции (поле свободных зарядов на обкладках конденсатора) по модулю

$$\boxed{D = \epsilon \epsilon_0 \mathcal{E} = \epsilon_0 \mathcal{E} + \rho'_s = \epsilon_0 \mathcal{E} + n \alpha \mathcal{E}'} \quad (3.59)$$

Подставляя \mathcal{E}' из уравнения (3.58), получим

$$\epsilon \epsilon_0 \mathcal{E} = \epsilon_0 \mathcal{E} + \frac{n \alpha \mathcal{E}}{1 - \frac{1}{3\epsilon_0} n \alpha}$$

Откуда

$$\epsilon \epsilon_0 = \epsilon_0 + \frac{n \alpha}{1 - \frac{1}{3\epsilon_0} n \alpha} \quad (3.60)$$

Выразим сначала величину $\epsilon - 1$ в виде

$$\epsilon - 1 = \frac{3n\alpha}{3\epsilon_0 - n\alpha} \quad (3.60a)$$

Затем к правой и левой частям этого уравнения прибавим число 3:

$$\epsilon + 2 = 3 + \frac{3n\alpha}{3\epsilon_0 - n\alpha} = \frac{9\epsilon_0}{3\epsilon_0 - n\alpha} \quad (3.60b)$$

Разделив уравнение (3.60a) на (3.60b), получим уравнение Клаузиуса — Моссотти:

$$\boxed{\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} n \alpha} \quad (3.61)$$

Число молекул n в 1 м^3 может быть выражено через плотность ρ , молярную массу M и постоянную Авогадро N_A :

$$n = \frac{\rho}{M} N_A \quad (3.62)$$

Перепишем уравнение (3.61) в традиционной форме:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3\epsilon_0} N_A \alpha \quad (3.63)$$

Уравнение (3.63) применимо к неполярным веществам, для которых $\alpha = \alpha_D$ — деформационная поляризуемость.

В случае полярных молекул уравнение (3.63) переходит в уравнение Дебая:

$$P_m = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3\epsilon_0} N_A \left(\alpha_D + \frac{\mu_0^2}{3kT} \right) \quad (3.64)$$

Левая часть уравнения (3.64) называется молярной поляризацией вещества.

Для неполярных диэлектриков в полях переменной частоты ν , при которой проявляется только электронная поляризуемость молекул, уравнение Клаузиуса — Моссотти может быть заменено уравнением молярной рефракции Лоренца — Лоренца, так как $\epsilon(\nu) = n^2(\nu)$:

$$P_L^e = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3\epsilon_0} N_A b \quad (3.65)$$

где n — показатель преломления; b — электронная поляризуемость в переменном электрическом поле высокой частоты.

Обычно эксперименты проводят в поле световой волны желтой линии натрия. Излучение с такой длиной волны веществом, как правило, не поглощается. Эту спектральную характеристику обозначают индексом D справа внизу, например n_D , R_D и т. п. Поскольку плотность вещества зависит от T , молярная рефракция также зависит от T , на что указывает верхний правый индекс, например n_D^0 , R_D^0 и т. п.

Поскольку n зависит от длины волны излучения, то, используя экстраполяцию $n(\lambda)$ для $\lambda = \infty$, получают n_∞ . Величина n_∞ позволяет вычислить статическую электрофизическую молярную поляризацию

$$R_\infty = P_\infty = \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3\epsilon_0} N_A b_\infty = \frac{1}{3\epsilon_0} N_A \alpha_e \quad (3.66)$$

Экспериментальные методики и применение данных по электрическим дипольным моментам молекул в химии

4.1. Первый метод Дебая — определение электрического дипольного момента молекул паров веществ

Согласно уравнению (3.64) измерения статической диэлектрической проницаемости ϵ газов или паров в зависимости от T позволяют определить дипольный момент μ_0 . После преобразования уравнение Дебая может быть приведено к виду

$$P_{\infty} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3\epsilon_0} N_A \left(\alpha_D + \frac{\mu_0^2}{3kT} \right) = A + \frac{B}{T}, \quad (4.1)$$

где $B = \frac{1}{3\epsilon_0} N_A \frac{\mu_0^2}{k}$. Если определено B , то

$$|\mu_0| = \sqrt{\frac{9Bk\epsilon_0}{N_A}}. \quad (4.2)$$

Следовательно, для экспериментального определения B необходимо изучить температурную зависимость молярной поляризации вещества. Диэлектрическую проницаемость вычисляют на основе измерений емкости конденсатора:

$$\epsilon = C/C_0, \quad (4.3)$$

где C_0 — емкость конденсатора в вакууме; C — емкость конденсатора с диэлектриком.

При работе с газами или парами требуется очень высокая точность термостатирования (до $\sim 0,02^\circ\text{C}$). Температурный интервал при исследовании должен составлять $100\text{--}150^\circ\text{C}$. Необходимо иметь оптимальное давление паров p , так как при низких давлениях ($\sim 400\text{--}500$ Па) затруднено установление температурного равновесия. Плотность пара вычисляют по уравнению

$$p = Mp/(kT). \quad (4.4)$$

Если невозможно варьировать температуру паров, то для расчета дипольного момента используется разность между молярной поляризацией и деформационной поляризацией, вычисляемой на основе молярной рефракции. При этом не учитывается атомная поляризация, так как молярная рефракция дает только электронную поляризацию. Следовательно, в этом эксперименте

$$P_m - P_D = P_f = \frac{N_A \mu_0^2}{9kT\epsilon_0} \quad (4.5)$$

Таким методом определяют относительно большие дипольные моменты порядка $(6-30) \cdot 10^{-30}$, измеряемые с точностью около $0,3 \cdot 10^{-30}$ Кл·м.

Пренебрежение атомной поляризацией не вносит значительной ошибки в конечный результат при больших значенных дипольных моментах, так как имеет место следующее приближенное соотношение между величинами α_e , α_a , α_r :

$$\frac{\alpha_a}{\alpha_r} \lesssim \frac{\alpha_a}{\alpha_e} \approx 0,1. \quad (4.6)$$

Атомную поляризацию можно вычислить по температурной зависимости $P_m(1/T)$ или из данных поляризации вещества при разных температурах, при которых отсутствует ориентационная поляризация.

4.2. Второй метод Дебая — определение электрических дипольных моментов молекул веществ в разбавленных растворах

В связи с рядом трудностей изучения поляризации газов и паров широкое применение нашел так называемый второй метод Дебая, который состоит в использовании уравнения Дебая для разбавленных растворов полярных веществ в неполярных растворителях. В первом приближении обоснованном применимости этого метода служит предположение об отсутствии значительных взаимодействий между растворителем (1) и растворенным веществом (2), что выражается в аддитивности свойств раствора.

Поляризация такого раствора будет аддитивной, т. е. в соответствии с уравнением Клаузиуса — Моссотти (3.61) запишется в виде

$$\frac{\epsilon_{1,2} - 1}{\epsilon_{1,2} + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} n_1^p \alpha_1 + \frac{1}{3\epsilon_0} n_2^p \alpha_2, \quad (4.7)$$

где $\epsilon_{1,2}$ — диэлектрическая проницаемость раствора; n_1^P, n_2^P — число молекул сорта (1) и (2) в единице объема раствора; α_1, α_2 — поляризуемость соответственно растворителя и растворенного вещества.

Введем обозначения общего числа молекул в единице объема $n_{1,2} = n_1^P + n_2^P$. Умножив обе части равенства (4.7) на множитель $N_A/n_{1,2}$, получим

$$\begin{aligned} \frac{\epsilon_{1,2} - 1}{\epsilon_{1,2} + 2} \cdot \frac{N_A}{n_{1,2}} &= \frac{N_A}{n_{1,2}} \cdot \frac{1}{3\epsilon_0} (n_1^P \alpha_1 + n_2^P \alpha_2) \\ &= N_1 \frac{1}{3\epsilon_0} N_A \alpha_1 + N_2 \frac{1}{3\epsilon_0} N_A \alpha_2, \end{aligned} \quad (4.8)$$

где $N_1 = n_1^P/n_{1,2}$ и $N_2 = n_2^P/n_{1,2}$ — молярные доли растворителя и растворенного вещества.

Уравнение (4.8) можно записать в более компактной форме, используя выражение для молярных поляризаций: $P_1 = \frac{1}{3\epsilon_0} N_A \alpha_1$ и $P_2 = \frac{1}{3\epsilon_0} N_A \alpha_2$. Имеем

$$\frac{\epsilon_{1,2} - 1}{\epsilon_{1,2} + 2} \cdot \frac{N_A}{n_{1,2}} = N_1 P_1 + N_2 P_2. \quad (4.9)$$

После преобразования множитель $N_A/n_{1,2}$, выражающий молярный объем раствора, приведем к виду

$$\frac{N_1 M_1 + N_2 M_2}{\rho_{1,2}},$$

где $\rho_{1,2}$ — плотность раствора.

Тогда уравнение (4.9) преобразуется следующим образом:

$$P_{1,2} = \frac{\epsilon_{1,2} - 1}{\epsilon_{1,2} + 2} \cdot \frac{N_1 M_1 + N_2 M_2}{\rho_{1,2}} = N_1 P_1 + N_2 P_2, \quad (4.10)$$

где $P_{1,2}$ — молярная поляризация раствора. Уравнение (4.10) является основным при определении дипольных моментов молекул растворимых веществ. Решение задачи состоит в вычислении P_2 из измерения $P_{1,2}$ и заданных P_1 и N_1 ($N_1 = 1 - N_2$) согласно уравнению (4.10), а именно

$$P_2 = \frac{P_{1,2} - P_1}{N_2} + P_1. \quad (4.11)$$

В связи с приближенным характером уравнения (4.10) для растворов стремятся получить молярную поляризацию растворенного вещества при $N_2 \rightarrow 0$, т. е.

$$P_2^\infty = \lim_{N_2 \rightarrow 0} P_2 = \lim_{N_2 \rightarrow 0} \left(\frac{P_{1,2} - P_1}{N_2} + P_1 \right). \quad (4.12)$$

Далее вычисляют ориентационную поляризацию при бесконечном разбавлении:

$$P_{2c}^\infty = P_2^\infty - P_{2c} - P_{2o}.$$

Однако в связи с отсутствием данных по P_{2c} ограничиваются вычитанием молярной рефракции (для D-линии натрия):

$$P_{2c}^\infty \approx P_2^\infty - P_{2c} \approx P_2^\infty - R_{2D}. \quad (4.13)$$

Используя уравнение (4.13), вычисляют дипольный момент

$$\mu_0 = \left[\frac{9kT\epsilon_0}{N_A} (P_{2c}^\infty - R_{2D}) \right]^{1/2}. \quad (4.14)$$

Неточности, связанные с пренебрежением атомной поляризации, не играют существенной роли и сравнимы с различием дипольных моментов молекул, полученных при использовании различных растворителей. Например, для нитробензола имеются следующие данные:

Растворитель	Бензол (19°C)	Толуол (19°C)	Гексан (26°C)	Дioxан (26°C)
$\mu_0, 10^{-30}$ Кл·м	13,3	12,8	13,4	13,1

Для молекул в газовой фазе $\mu_0(C_6H_5NO_2) = 14,0 \cdot 10^{-30}$ Кл·м.

Из сравнения приведенных величин видны некоторые различия в значениях $\mu_0(C_6H_5NO_2)$, измеренных в растворах и в газе.

4.3. Отклонение молекулярного пучка в неоднородном электрическом поле

Ранее обращалось внимание только на то, что в однородном электрическом поле полярная молекула испытывает крутильные воздействия. В аналитической форме можно получить выражение для

силы, действующей на молекулу. Если поле направлено вдоль оси z , то сила вдоль этой оси

$$F_z = -\frac{\partial U}{\partial z}, \quad (4.15)$$

где U — потенциальная энергия молекулы в поле \mathcal{E}_z , равная $-\mu_z \mathcal{E}_z$.

Преобразовав уравнение (4.15) с учетом зависимости U от μ_z , получим

$$F_z = -\frac{\partial U}{\partial \mathcal{E}_z} \cdot \frac{\partial \mathcal{E}_z}{\partial z} = \mu_z \frac{\partial \mathcal{E}_z}{\partial z}. \quad (4.16)$$

Следовательно, в неоднородном поле ($\partial \mathcal{E}_z / \partial z \neq 0$) на молекулу действует сила, перемещающая ее в пространстве. Направление и перемещение молекулы зависят от знака и величины μ_z при заданном градиенте $\partial \mathcal{E}_z / \partial z$.

Эксперименты по отклонению молекул в неоднородном электрическом поле должны проводиться при отсутствии столкновений между молекулами. Такие условия обеспечивает молекулярный пучок, т. е. пучок молекул, которые движутся в одном направлении, не испытывая взаимных столкновений.

Молекулярные пучки начали использоваться в физических экспериментах с 1919 г. в работах О. Штерна. Так, О. Штерном и В. Герлахом в первых опытах по отклонению атомных пучков в неоднородном магнитном поле было доказано пространственное квантование. В дальнейшем молекулярные пучки нашли применение для изучения распределения скоростей молекул в газе, сечений взаимодействия атомов и молекул между собой, а также с поверхностью твердых тел, для исследования явлений возбуждения и ионизации и т. д.

Формирование молекулярного пучка возможно при истечении молекул газа из отверстия, диаметр которого d значительно меньше длины свободного пробега молекул λ , в вакууме с веществом (рис. 4.1). В этих условиях вылетающие молекулы имеют непрерывающиеся траектории. Для выделения траекторий молекул, близких к параллельным, в направлении распространения молекул устанавливают диафрагмы и образовавшиеся отсеки соединяют с откачивающей системой. Давление газа в области распространения молекулярного пучка составляет величину порядка 10^{-5} Па. Давление в источнике газа должно быть меньше

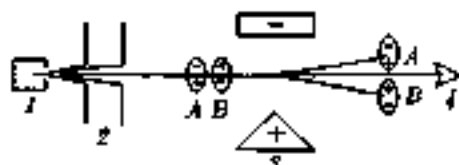


Рис. 4.1. Отклонение полярных молекул в неоднородном электрическом поле

1 — источник молекул; 2 — система дифракции; 3 — область неоднородного электрического поля, создаваемого электродами, имеющими значительную и различную кривизну поверхности; 4 — детектор.

Показана траектория двух противоположно ориентированных молекул типа (A) и (B). Дополнительный индуцированный дипольный момент направлен по типу (B)

100 Па. Выходное отверстие обычно имеет форму прямоугольной щели, ширина которой равна $\sim 0,01$ мм, а высота — порядка 10 мм. Таким образом, молекулярный пучок представляет по форме «стенку».

Неоднородное электрическое поле формируется в зазоре между электродами с различной кривизной поверхности, на которые подается напряжение в несколько киловольт.

Для регистрации нейтральных молекул используют различные приемы: поверхностную ионизацию, ионизацию электронной бомбардировкой с дальнейшим масс-спектральным анализом ионного пучка и т. п.

Полярные молекулы, ориентированные вдоль поля и против поля, будут отклоняться в разные стороны. В целом молекулярный пучок после прохождения через неоднородное поле будет расширяться (дефокусироваться) и смещаться в направлении градиента поля из-за того, что будет преобладать число молекул, ориентированных вдоль поля. Смещение пучка может быть определено из простого соотношения

$$s = at^2/2, \quad (4.17)$$

где a — ускорение молекул в направлении смещения, $a = F_z/m$; m — масса молекулы, $t = L/v_0$, L — длина пути молекул; $v_0 = 1,22\sqrt{2kT/m}$ — наиболее вероятная скорость в молекулярном пучке.

Поскольку $F_z = \mu_z \frac{\partial \mathcal{E}_z}{\partial z}$ и $\mu_z = \frac{\mu_0^2 \mathcal{E}_z}{3kT}$, смешанное составит

$$s = \left(\mu_z \frac{\partial \mathcal{E}_z}{\partial z} \right) \frac{t^2}{2m} = \left(\frac{\mu_0^2 \mathcal{E}_z}{3kT} \cdot \frac{\partial \mathcal{E}_z}{\partial z} \right) \frac{t^2}{2m}. \quad (4.18)$$

Это позволяет рассчитать μ_0 .

Изложенная методика применима при исследовании молекул с большими значениями μ_0 , как в галогенидах щелочных элементов. Например, для KCl $\mu_0 = 26,7 \cdot 10^{-30}$ Кл·м, а для CsI $\mu_0 = 34,1 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. В связи с трудностями точного определения \mathcal{E}_z и $\partial \mathcal{E}_z / \partial z$, а также из-за значительного распределения скоростей молекул количественные расчеты на базе этого метода недостаточно надежны.

Для молекул с малыми μ_0 существенную роль играет отклонение молекул из-за индуцированного дипольного момента за счет электронной и атомной поляризации. Дипольный момент ориентирован, в основном, вдоль поля. Использование двух последовательных квадрупольных линз, в которых электрическое поле имеет радиальную симметрию, т. е. определяется только расстоянием от оси квадрупольного поля, позволило так формировать пучки, что неполярные и полярные молекулы той же ориентации, что и индуцированный момент, не попадают в детектор, расположенный на оси квадрупольного поля, т. е. дефокусируются, а полярные молекулы с противоположной ориентацией, наоборот, фокусируются на детектор.

Этим методом в работах У. Клементера было показано, что молекулы галогенидов второй группы, как, например, BaF₂, BaCl₂, BaBr₂, BaI₂, SrF₂, SrCl₂ и CaF₂, имеют постоянный дипольный момент ($\mu_0 \neq 0$), т. е. молекулы нелинейные, симметрии C_{2v}. В этих же экспериментах было найдено, что $\mu_0 = 0$ для CaCl₂, CaBr₂, SrBr₂ и SrI₂, т. е. молекулы линейные.

Полученные результаты имеют важное значение для стереохимии, так как показывают, что направление связей атомов элементов второй группы зависит от положения их в группе и вида присоединенных атомов галогенов.

4.4. Метод электрического резонанса

Чтобы не учитывать значений скорости молекул, напряженности поля и его градиента, в расчетах дипольного момента используется принцип построения траектории частиц, который впервые пред-

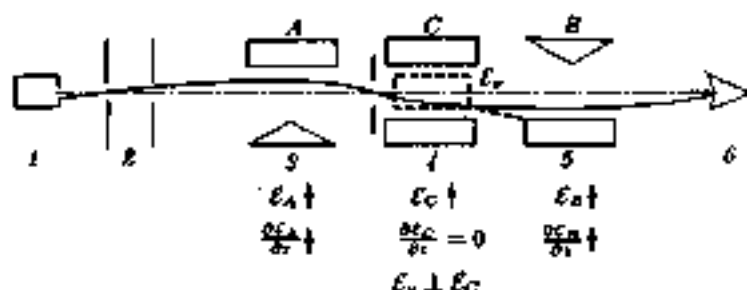


Рис. 4.2. Схема метода электрического резонанса:

1 — источник молекул; 2 — дифракция; 3 — неоднородное поле A ; 4 — однородное поле C ; 5 — однородное поле B ; 6 — детектор. Перпендикулярно полю C приложено переменное поле E_{\perp} . Показаны две траектории молекул, имеющей различные вращательные энергии

ложил и применил И. А. Раби для определения магнитных моментов ядер, атомов и молекул. Схема метода приведена на рис. 4.2. Для формирования S-образной траектории молекула пучок направляется в поле A с напряженностью E_A и градиентом $\partial E_A/\partial z$. Поле A отклоняет пучок в направлении поля B с напряженностью E_B и градиентом $\partial E_B/\partial z$, которым фокусируется на детектор. Между полями A и B расположено однородное поле C напряженностью E_C и $\partial E_C/\partial z = 0$. Перпендикулярно полю C параллельно переменное поле E_{\perp} , которое, не изменяя траектории молекулы, изменяет их вращательную энергию E_r в соответствии с эффектом Штарка (см. уравнение (3.42)). Поля A и B формируют траекторию молекулы с одинаковой энергией в соответствии с выражением для отклоняющей силы в поле E_2

$$F_2 = \mu_z \frac{\partial E_2}{\partial z} = -\frac{\partial E_r^2}{\partial E_2} \cdot \frac{\partial E_2}{\partial z}. \quad (4.19)$$

Так, для линейных молекул энергия вращательного состояния является функцией молекулярных постоянных μ_0 (постоянного дипольного момента), I (момента инерции) и квантовых чисел J и M , а также поля E_2 (см. уравнение (3.42)), т. е.

$$E = E(\mu_0, I, J, M, E_2).$$

Поэтому траектория молекулы будет определяться только этими параметрами. В сильных полях необходимо учитывать члены в раз-

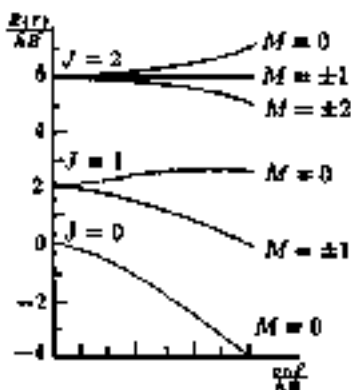


Рис. 4.3. Расщепление вращательных уровней линейной молекулы в электрическом поле \mathcal{E} и зависимость вращательной энергии от напряженности поля.

ложению $E = E(\xi_c)$ более высокого порядка, чем второй. Это приводит к тому, что индуцированный дипольный момент μ_c будет нелинейной функцией ξ_c . На рис. 4.3 качественно показана зависимость вращательной энергии линейной молекулы для $J = 0, 1$ и 2 от величины поля. Условие фокусировки молекулярного пучка полями A и B обычно выполняется для одного какого-либо вращательного состояния молекулы и не зависит от ее скорости, а молекулы в других состояниях при этом не попадают на детектор.

В поле C , т. е. на пути молекул из A в B , происходит расщепление энергетических уровней и при включении поля \mathcal{E}_c , перпендикулярного \mathcal{E}_c , в резонансных условиях часть молекул поглощает или индуцированно испускает энергию и поэтому изменяет свое первоначальное состояние. Для этих молекул нарушаются условия фокусировки и интенсивность детектируемого сигнала уменьшается.

Так, например, при исследовании молекулярных пучков линейных молекул фокусировали состояние $J, M = (1, 0)$. При этом резонанс соответствовал переходу в состояние $J, M + 1 = (1, 1)$, т. е. переходу в состояние с меньшей энергией путем индуцированного излучения (рис. 4.3). Частота перехода $(1, 0) \rightarrow (1, 1)$ задается уравнением (3.42) как $\nu = \Delta E^0/h$. Поскольку известны числа J и M , то для ряда величин \mathcal{E}_c решают системы уравнений и определяют дипольный момент μ_0 и вращательную постоянную B . Можно использовать более высокие порядки теории возмущений. Точность измерений определяется степенью однородности поля C .

Этим методом получают не только дипольные моменты, но и другие молекулярные постоянные, такие как вращательные посто-

анные, моменты инерции, межъядерные расстояния и др. Например, получены следующие данные для галогенидов щелочных элементов:

Молекула	$^{39}\text{K}^{35}\text{Cl}$	$^{40}\text{K}^{79}\text{Br}$	$^{133}\text{Cs}^{127}\text{I}$	$^{132}\text{Cs}^{35}\text{Cl}$
$\mu_0, 10^{-30}$ Кл·м	37,4	35,1	26,3	34,9
$r_e, 10^{-1}$ нм	2,66	2,82	2,34	2,88

Важно заметить, что для неполярного строения молекулы Cs^1I^- расчет дает $\mu_0 = (1,6 \cdot 10^{-18})(2,34 \cdot 10^{-10}) = 37,4 \cdot 10^{-30}$ Кл·м, что больше найденного значения $26,3 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Следовательно, представление о чисто ионном строении молекулы не является точным.

4.5. Использование данных по дипольным моментам в химии

Следует отметить, что ни один из изложенных выше методов не позволяет определить направление дипольного момента молекулы, так как в уравнения входит или μ_0^2 или его абсолютное значение. Для выяснения этого вопроса используют представления об электроотрицательных свойствах атомов в молекуле или результаты квантово-химических расчетов.

Наличие дипольного момента свидетельствует о том, что молекула принадлежит к одной из точечных групп симметрии: C_v , C_n или C_{nv} . Даже столь ограниченная информация дает некоторое представление о химическом строении молекул. Как уже упоминалось (см. Введение) у молекулы CS_2SO_4 $\mu_0 = 0$, что не соответствует классической формуле строения.

Дипольные моменты используют для установления химического строения на основе векторной аддитивной схемы:

$$\mu_0 = \sum_i \mu_i, \quad (4.20)$$

где μ_i — дипольный момент i -той связи.

Под свойством аддитивности подразумевается сохранение полярных свойств фрагментов молекул — дипольных моментов связей или групп атомов. Если известны дипольные моменты связей и измерен дипольный момент μ_0 , то в относительно простых молекулах можно вычислить валентные углы.

Вращение группы атомов в молекуле симметрии $C_{\infty v}$ вокруг оси симметрии не изменяет дипольного момента молекулы, как, например, вращения групп $-\text{CH}_3$, $-\text{CF}_3$, $-\text{NO}_2$, $-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{FeC}_2\text{H}_5$ и т. п. Такие группы называют *регулярными*. Группы атомов, не имеющие осей симметрии, как $-\text{NH}_2$, $-\text{PH}_2$, $-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{matrix}$, $-\text{C} \begin{matrix} \text{Cl} \\ / \\ \text{H} \end{matrix}$ и т. п.,

называются *нерегулярными* группами. Их вращение вокруг связи, являющейся осью вращения, вызывает изменение дипольного момента молекулы.

Предполагая известными валентные углы на основании закономерностей в геометрическом строении молекул, можно рассчитывать дипольные моменты моделей различных конформаций молекул. Согласование рассчитанного дипольного момента одной из моделей при изменении угла внутреннего вращения с экспериментальным дает возможность определить конформацию молекулы (при отсутствии динамической изомерии).

Для определения дипольных моментов связей необходимы данные или предположения о дипольном моменте какой-либо связи, например C—H. Затем на основе подходящих рядов соединений последовательно оценивают дипольные моменты других связей. Дипольные моменты связей не являются, условно выражаясь, «абсолютными», но зависят от принимаемой аддитивной схемы. Они даже могут значительно различаться по значению и знаку в разных схемах, но внутри схемы должны быть внутренне согласованы. Так, учет изменения валентного состояния атома углерода от тетраэдрического типа >C- к плоскому =C- и далее к линейному ≡C- существенно влияет на дипольные моменты связей углерод—элемент.

Изучение взаимного влияния атомов в молекуле основано на отклонениях от аддитивности. Этим путем были выявлены эффекты индукционного влияния, сопряжения, образования координационных связей и др.

При равновесии двух молекулярных форм измеримый средний квадрат дипольного момента равен

$$\mu^2 = N_A \mu_A^2 + N_B \mu_B^2 = \frac{\mu_A^2 + \mu_B^2 \frac{N_B}{N_A}}{1 + \frac{N_B}{N_A}}, \quad (4.21)$$

где μ_A и μ_B — дипольные моменты форм A и B ; N_A и N_B — их молярные доли ($N_A + N_B = 1$).

Если $\mu_A \neq \mu_B$ и положение равновесия зависит от температуры, то очевидно, что наблюдаемый дипольный момент также будет функцией температуры $\mu(T)$. Изучая эту зависимость, можно определить разность энергий молекулярных форм и константу равновесия $A \rightleftharpoons B$. Действительно, для этого равновесия

$$K_N = \frac{N_B}{N_A} = n \frac{f_B}{f_A} \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) = \omega \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right), \quad (4.22)$$

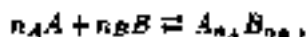
где $n = g_B/g_A$ — отношение статистических весов форм B и A ; f_B и f_A — колебательные и вращательные суммы по состояниям соответственно B и A (их отношение во многих случаях, например для упомянутых поворотных изомеров, близко к единице). Используя уравнение (4.22), перепишем выражение (4.21) в виде

$$\mu^2 = \frac{\mu_A^2 + \mu_B^2 \omega \exp(-\Delta E/RT)}{1 + \omega \exp(-\Delta E/RT)}. \quad (4.23)$$

Если рассчитать значения μ_A и μ_B по аддитивной схеме (4.20) и экспериментально определить $\mu^2(T)$, то можно найти $\Delta E = E_B - E_A$, а при известном множителе ω также и $K_N = N_B/N_A$. Так, например, для 1,2-дихлорэтана было найдено: $\Delta E = E_{\text{транс}} - E_{\text{гаус}} = 5,01$ кДж/моль, что хорошо согласуется с данными других методов (см. гл. 11).

С повышением температуры содержание менее устойчивой и более полярной *гаш*-формы $N_{\text{гаш}}$ возрастает, т. е. измеряемый средний дипольный момент вещества μ увеличивается. Поскольку дипольный момент *транс*-изомера 1,2-дихлорэтана $\mu_{\text{транс}}$ по симметрии (C_{2h}) должен быть равен нулю, по формуле (4.23) можно найти значение дипольного момента *гаш*-изомера $\mu_{\text{гаш}}$ экспериментально, что и было сделано: $\mu_{\text{гаш}} = 10,8 \cdot 10^{-30}$ Кл·м.

Подобный подход используется также при изучении комплексообразования:



где n_A и n_B — стехиометрические коэффициенты.

С одной стороны, возможно определение молярной полярности комплекса и его дипольного момента, а с другой стороны, при

известных дипольных моментах μ_A и μ_B можно изучать это равновесие.

Микроволновые исследования с использованием молекулярных пучков дали возможность определить дипольный момент и некоторые другие параметры так называемых ван-дер-ваальсовых молекул типа $\text{Ag} \cdot \text{BF}_3$, $\text{CO} \cdot \text{BF}_3$, $\text{N}_2 \cdot \text{BF}_3$. В этих молекулах найдена симметрия C_{2v} , а также следующие параметры (в скобках указаны ошибки эксперимента):

XBF_3	$\text{Ag} \cdot \text{BF}_3$	$\text{CO} \cdot \text{BF}_3$	$\text{N}_2 \cdot \text{BF}_3$
$\mu_{\text{эф}}, 10^{-30}$ Кл·м	0,588	1,977	1,189
$r(\text{B}-\text{X}), 10^{-1}$ нм	3,325(10)	2,886(5)	2,875(20)
$\angle \text{XBF}$, град.	90,5(5)	90,65(25)	90,5(5)

Из данных следует, что у молекул $\text{Ag} \cdot \text{BF}_3$ и $\text{N}_2 \cdot \text{BF}_3$ появляется дипольный момент, а связи $\text{B}-\text{X}$ характеризуются большими межъядерными расстояниями.



Электрический дипольный момент молекулы является важной характеристикой химического соединения, поскольку дает представление о распределении зарядов и электронной плотности в молекуле, т. е. о полярности самой молекулы и ее химических связей. На основе экспериментальных значений дипольных моментов молекул и принципа векторной аддитивности дипольных моментов связей возможно определение симметрии и некоторых структурных параметров молекул, например валентных углов. Методы изучения дипольных моментов сыграли значительную роль в развитии учения о внутреннем вращении, поворотной изомерии и конформациях молекул.

Особая роль принадлежит дипольным моментам в развитии учения о химической связи, об электроакцепторных и электродонорных характеристиках атомов и групп атомов, в развитии представлений о взаимном влиянии атомов в групп атомов, об индуктивном эффекте и эффекте сопряжения, об участии неподеленных электронных пар во внутри- и межмолекулярных взаимодействиях, в развитии теории комплексных соединений и т. п. В теории химической реакционной способности веществ в растворах активно используются представления о диполь-дипольных взаимодействиях, обуславливающих сольватацию молекул и энергию активации.

Данные о дипольных моментах имеются во многих справочниках (см. рекомендованную литературу).

Методы Дебая для определения электрических дипольных моментов молекул появились несколько десятков лет назад. В настоящее время они стали в каком-то смысле рутинными лабораторными методами, так как диэлькометры для изучения жидкостей серийно выпускаются промышленностью и техника работы достаточно проста. Прогресс в этой области исследований существенно зависит от развития теории жидкости.

Новые экспериментальные методы с молекулярными пучками имеют более сложную аппаратуру. Этими методами получают очень важную новую информацию о дипольных моментах и в ряде случаев о структуре малоустойчивых молекул, таких, например, как ван-дер-ваальсовы молекулы.

Дальнейшее продвижение в этом направлении позволит углубить фундаментальные знания о природе химической связи и механизме химических реакций. В настоящее время один из наиболее распространенных методов определения дипольных моментов основан на изучении микроволновых вращательных спектров молекул, хотя этот метод является, по существу, структурным и рассмотрен в следующем разделе.

Контрольные вопросы и задания

Глава 3

1. При каких точечных группах симметрии молекулы имеют собственный дипольный момент?
2. При каких точечных группах симметрии молекулы не имеют собственного дипольного момента?
3. Напишите уравнение энергии молекулы в электрическом поле. Какие виды поляризуемости можно ввести для молекул?
4. Может ли рассматриваться величина ориентационной поляризуемости в качестве молекулярной характеристики?
5. В чем состоит эффект Штарка для полярных молекул?
6. Докажите эквивалентность выражений для среднего значения проекции дипольного момента молекул на направление электрического поля при классическом и квантово-механическом подходах к решению задачи.

7. Напишите уравнение Клаузиуса — Моссотти. Объясните физический смысл величин, входящих в это уравнение.
8. Напишите уравнение Лоренца — Лоренца. Объясните физический смысл величин, входящих в это уравнение.
9. Напишите уравнение Дебая и объясните физический смысл величин, входящих в него.

Глава 4

1. Что такое первый метод Дебая определения дипольных моментов молекул?
2. Что такое второй метод Дебая? Зависит ли определяемое значение дипольного момента молекулы от вида растворителя?
3. В чем состоит действие неоднородного электрического поля на молекулярный пучок? Как при этом определяют дипольные моменты молекул?
4. Каковы возможности метода электрического резонанса для определения дипольных моментов?
5. Можно ли определить направление дипольного момента молекулы рассмотренными методами?
6. Каковы проблемы при использовании аддитивной схемы для расчета дипольных моментов молекул?
7. Как используются данные по дипольным моментам молекул при изучении поворотной изомерии?

Часть третья

Методы определения геометрического строения молекул

Геометрическое строение свободных молекул имеет особое значение для химии, так как составляет основу теории химического строения молекул.

В данной части представлены три главных метода исследования геометрии молекул, из которых два первых — метод микроволновой спектроскопии и чисто вращательных спектров комбинационного рассеяния — являются спектроскопическими и основаны на получении и изучении вращательных спектров молекул. Третий — метод газовой электронографии — относится к дифракционным методам.

Микроволновая вращательная спектроскопия возникла во второй половине 40-х годов, поскольку в это время был создан источник радиоволн в диапазоне частот 10–40 ГГц. Именно в этой области расположен чисто вращательный спектр свободных молекул. Основные условия для получения микроволнового вращательного спектра состоят в том, чтобы молекулы имели собственный дипольный момент, не равный нулю, и правила отбора разрешали соответствующие переходы между вращательными уровнями энергии.

Из спектроскопических методов микроволновая спектроскопия используется наиболее широко. Существенным ограничением этого метода является относительно малое число возможных определяемых геометрических параметров, т. е. исследование ограничено лишь относительно простыми молекулами. Важной особенностью метода микроволновой вращательной спектроскопии является возможность определять дипольные моменты молекул и барьеры потенциальной внутримолекулярного вращения в амьерсии молекула.

Чисто вращательные спектры комбинационного рассеяния имеют более ограниченное применение, но важны для химии, так как позволяют изучать геометрию неполярных молекул, например CH_2ClCH_3 , CH_2CN , $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $\text{HC}\equiv\text{CN}$, C_6H_6 и т. п.

Газовая электронография возникла в 30-х годах прошлого столетия. Методика исследования и теория метода существенно изменились к настоящему времени. При этом достигнута высокая точ-

ность определения геометрических параметров, сравнимая с точностью микроволновой спектроскопии. Современная теория строения молекул и методы их исследования позволяют выявить физический смысл определяемых параметров. В подавляющем большинстве случаев из эксперимента находят не равновесную геометрическую конфигурацию, а некоторую эффективную относительно близкую к равновесной. Это обусловлено влиянием колебаний молекул, которые по-разному проявляются при расшифровке вращательных спектров или электрограмм.

В настоящее время высокий уровень эксперимента и теории обеспечивает проведение совместной обработки данных обоих методов, что существенно повышает возможности исследования свободных молекул.

Полученные структурные данные для сотен соединений различных классов имеют важное значение для химии, так как на их основе установлены закономерности, связывающие геометрию молекул и их химическое строение, а также введены такие новые понятия теоретической химии, как многоцентровая химическая связь, полиэдрическое строение молекул, ван-дер-ваальсовы молекулы.

Микроволновой метод исследования вращательных спектров молекул

5.1. Вращательные спектры поглощения молекул

Микроволновые спектры изучаются, в основном, как спектры поглощения. Во вращательном спектре молекулы появляется линия поглощения, если при взаимодействии молекулы с электромагнитным излучением происходит переход между двумя вращательными энергетическими состояниями. Уравнение для частоты перехода имеет вид

$$\nu = \frac{E_j - E_i}{h}, \quad (5.1)$$

где E_j и E_i — соответственно энергии верхнего и нижнего состояний.

Поглощение микроволнового излучения образцом может быть описано законом Бугера — Ламберта — Бера:

$$I_v = I_{0v} e^{-\gamma_v l c}, \quad (5.2)$$

где I_{0v} — интенсивность излучения, поступающего в поглощающую ячейку длиной l ; I_v — интенсивность излучения, выходящего из ячейки; γ_v — коэффициент поглощения; c — концентрация.

Выражение для коэффициента поглощения получают на основе квантовой теории излучения. Для микроволновой области оно представляет сложную функцию, зависящую от квадрата частоты перехода, формы линии, температуры, числа молекул на нижнем энергетическом уровне и квадрата матричного элемента дипольного момента перехода. Поскольку γ_v пропорционален квадрату матричного элемента дипольного момента, имеем

$$\gamma_v \sim |\langle \psi_i | \hat{\mu} | \psi_j \rangle|^2 = |\mu_x|_ij^2 = |\mu_x|_ij^2 + |\mu_y|_ij^2 + |\mu_z|_ij^2, \quad (5.3)$$

где ψ_i и ψ_j — волновые функции молекулы в состояниях i и j ; $\hat{\mu}$ — оператор дипольного момента; μ_x , μ_y и μ_z — проекция дипольного момента молекулы на ось лабораторной системы координат.

¹ Физические методы
исследования в химии

Из выражения (5.3) следует, что для молекул, не имеющих дипольного момента ($\mu \neq 0$), поглощение отсутствует. Поэтому молекулы типа кислорода O_2 , азота N_2 , метана CH_4 , этана C_2H_6 , бензола C_6H_6 и т. п., т. е. молекулы, имеющие центр инверсии или в более общей форме зеркально-поворотную ось S_n ($n \geq 2$), не дают чисто вращательного спектра поглощения в макроволновой области. Дипольным моментом обладают молекулы с симметрией C_{nv} , C_{nh} , C_s и $C_{\infty v}$ (см. гл. 3 и 4).

В то же время, даже когда $\mu_0 \neq 0$, не для всех пар вращательных состояний переходы возможны, т. е. из-за свойств симметрии волновых функций величины γ могут быть равными нулю. Условия, при которых $\gamma = 0$ или $\gamma \neq 0$, определяют правила отбора.

На первом этапе развития метода микроволновой спектроскопии исследовались простейшие молекулы с одним или тремя геометрическими параметрами. Для более сложных молекул значения ряда параметров принимались на основе стереохимических закономерностей. При решении структурных задач значительным продвижением вперед было использование, по предложению К. Костеина (1958), уравнений Д. Крейтмена (1953) для координат атомов, выраженных через разности моментов инерции изотопозамещенных молекул.

Важным этапом в развитии метода микроволновой спектроскопии стали работы Д. Хершбаха, В. Лаури, К. Кучицу, Й. Мориню и Т. Ока (1962), направленные на выяснение влияния колебаний молекулы на определяемые параметры. Они предложили метод расчета средних величин геометрических параметров молекул на определенном колебательном уровне. Это привело к возможности более точного сопоставления микроволновых и электрографических данных и к возможности их совместных исследований (1968).

Вращательная энергия молекул. Не выделяют из полной энергии на основе приближения Борна — Оппенгеймера и разделения колебательного и вращательного движений в молекуле, в соответствии с которым полная волновая функция молекулы ψ есть произведение волновых функций электронного ψ_e , колебательного ψ_0 и вращательного ψ_r состояний:

$$\psi = \psi_e \psi_0 \psi_r, \quad (5.4)$$

а полная энергия:

$$E = E_e + E_0 + E_r, \quad (5.5)$$

где E_v , E_o и E_r — соответственно электронная, колебательная и вращательная энергии.

Вращательная энергия молекулы является частью ее кинетической энергии, характеризующая энергию вращения в пространстве вокруг ее центра масс. Такое вращение молекулы может быть представлено в произвольной декартовой системе координат с началом в центре масс как независимое вращение относительно каждой из трех осей. Однако наиболее удобной и в большинстве случаев естественной является система главных осей инерции, обозначаемых буквами a , b и c (вместо x , y и z).

В этой системе координат для N -атомной молекулы имеют место следующие равенства:

$$\sum_i^N m_i a_i = \sum_i^N m_i b_i = \sum_i^N m_i c_i = \sum_i^N m_i b_i c_i = \sum_i^N m_i a_i b_i = \sum_i^N m_i a_i c_i = 0, \quad (5.6)$$

где m_i — масса i -того атома молекулы; a_i , b_i , c_i — координаты i -того атома в системе главных осей инерции.

Тогда кинетическая энергия вращения жесткой молекулы (не испытывающей колебаний и растяжения) T_r выразится в относительно простой форме:

$$T_r = \frac{P_a^2}{2I_a} + \frac{P_b^2}{2I_b} + \frac{P_c^2}{2I_c}, \quad (5.7)$$

где P_a , P_b , P_c — проекции полного (углового) момента количества движения P : $P^2 = P_a^2 + P_b^2 + P_c^2$; I_a , I_b , I_c — моменты инерции соответственно относительно осей a , b , c .

При этом

$$I_a = \sum_i^N m_i r_{ia}^2 = \sum_i^N m_i (b_i^2 + c_i^2); \quad I_b = \sum_i^N m_i r_{ib}^2; \quad I_c = \sum_i^N m_i r_{ic}^2, \quad (5.8)$$

где r_{ia} , r_{ib} , r_{ic} — расстояния i -го атома от осей a , b , c соответственно.

Уравнение (5.7) может быть переписано в операторном виде. Введем оператор $\hat{T}_r = \hat{H}_r$. Тогда

$$\hat{H}_r = A\hat{P}_a^2 + B\hat{P}_b^2 + C\hat{P}_c^2, \quad (5.9)$$

где $A = \frac{1}{2I_a}$; B и C — вращательные постоянные.

Решение уравнения Шредингера

$$\hat{H}_r \psi_r = E_r \psi_r \quad (5.10)$$

обусловлено типом молекул и зависит от соотношения величин I_a , I_b и I_c . Принято выбирать оси так, что $I_a \leq I_b \leq I_c$.

Рассмотрим различные типы молекул.

Двухатомные и линейные молекулы симметричны $C_{\infty v}$. Для этого типа молекулы $I_a = 0$, а $I_b = I_c$. Оси b и c перпендикулярны оси молекулы. Тогда

$$E_r = hB J(J+1) \quad (5.11)$$

где J — вращательное квантовое число, принимающее значения 0, 1 и т. д.

Правила отбора для спектра поглощения определяются равенством $\Delta J = +1$ (см. уравнение (3.33)). Это приводит к простому виду спектра

$$\nu = \frac{hB(J+1)(J+2) - hB(J+1)J}{h} = 2B(J+1), \quad (5.12)$$

где ν — частота вращательного перехода, Гц; B — вращательная постоянная двухатомной молекулы, Гц; J — квантовое число нижнего уровня энергии.

Переход записывается, например, следующим образом: $J=0 \rightarrow 1$ или $J=1 \rightarrow 2$ и т. д.

Молекулы типа симметричного волчка. К ним относятся молекулы, имеющие одну ось C_n при $n \geq 3$. Например, CH_2Cl (C_{2v}), $\text{CH}_2=\text{C}=\text{N}$ (C_{2v}), CCl_3H (C_{3v}), $\text{C}_2\text{H}_5\text{BeH}$ (C_{2v}) и т. п. В этих молекулах имеют место следующие соотношения:

- 1) $I_a < I_b = I_c$ и $A > B = C$ (для CH_2Cl и $\text{CH}_2=\text{C}=\text{N}$) — вытянутый волчок, ось a совпадает с осью C_n ;
- 2) $I_a = I_b < I_c$ и $A = B > C$ (для CCl_3H и $\text{C}_2\text{H}_5\text{BeH}$) — сплюснутый волчок, ось c совпадает с осью симметрии C_n .

Вращательная энергия задается двумя квантовыми числами J и K . Число K определяет проекцию полного момента количества движения молекулы на ось C_n и изменяется от $-J$ до $+J$.

Таким образом, для вытянутого симметричного волчка (ось C_n вдоль оси a)

$$E_r^{\text{выт}} = h[BJ(J+1) + (A-B)K^2] \quad (5.13)$$

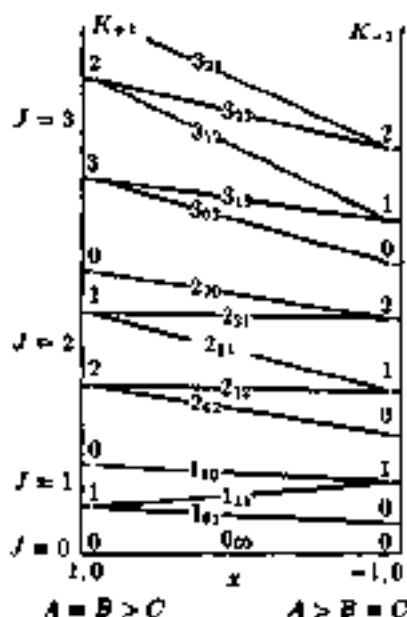


Рис. 5.1. Схематическое расположение уровней энергии молекулы типа симметричного волчка:

K_{+1} и K_{-1} — квантовые числа K соответственно сплюснутого и вытянутого волчка. Вращательная постоянная B уменьшается слева направо

Для сплюснутого волчка постоянная A заменяется C , т. е.

$$E_J^{SA} = A[BJ(J+1) + (C-D)K^2]$$

Поскольку квантовое число K соответствует моменту вращения молекулы вокруг оси C_n , а это вращение не вызывает изменения дипольного момента, правило отбора для K сводится к $\Delta K = 0$. Для J сохраняется прежнее правило отбора: $\Delta J = +1$. Поэтому вращательные спектры будут определяться уравнением (5.12), т. е. переходами между вращательными состояниями относительно оси, например b , перпендикулярной оси C_n молекулы. При таком вращении изменяется направление дипольного момента молекулы в пространстве.

Система энергетических уровней E_J^{SA} и E_J^{SA} , задаваемых квантовыми числами J и K , отличается тем, что с увеличением K энергия E_J^{SA} повышается, так как $(A - B) > 0$, а E_J^{SA} — уменьшается, так как $(C - B) < 0$. Этот характер изменения E_J^{SA} и E_J^{SA} используется для классификации уровней энергии асимметричного волчка (рис. 5.1).

Молекулы типа асимметричного волчка. Все три момента инерции молекулы этого типа различны: $I_A < I_B < I_C$ и соответственно $A > B > C$. Характер асимметрии молекулы может быть выражен количественно через параметр асимметрии:

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C}. \quad (5.14)$$

Для предельных случаев: 1) сплюснутого волчка $\kappa = +1$ и 2) вытянутого волчка $\kappa = -1$. Наибольшей асимметрией обладают молекулы с $\kappa = 0$. При этом $B = \frac{A+C}{2}$, т. е. вращательная постоянная B является средней между A и C .

С помощью параметра асимметрии κ уравнение (5.9) преобразуется в уравнение с квадратом оператора полного момента количества движения: $\hat{P}^2 = \hat{P}_A^2 + \hat{P}_B^2 + \hat{P}_C^2$:

$$\hat{H}_r = \frac{(A+C)\hat{P}^2}{2} + \frac{(A-C)}{2}\hat{H}_\kappa, \quad (5.15)$$

где $\hat{H}_\kappa = \hat{P}_A^2 + \kappa\hat{P}_B^2 - \hat{P}_C^2$.

Данному гамильтониану \hat{H}_r соответствуют энергетические уровни асимметричного волчка:

$$E_r = \frac{(A+C)}{2} \hbar J(J+1) + \frac{(A-C)}{2} \hbar E_r^J(\kappa). \quad (5.16)$$

где $E_r^J(\kappa)$ — функция только параметра асимметрии κ . Для данного J имеются $2J+1$ функций $E_r^J(\kappa)$, задаваемых числом r , которое изменяется от $-J$ до $+J$, т. е. номер уровня энергии можно задать в форме J_r . Величины $E_r^J(\kappa)$ табулированы для J_r и κ .

Следовательно, число уровней энергии асимметричного волчка больше, чем для линейных молекул и молекул типа симметричного волчка. Наряду с нумерацией подуровней по числу r в настоящее время используют также другие обозначения на основе корреляции уровней энергии асимметричного волчка с уровнями энергии симметричных волчков — вытянутого и сплюснутого.

На рис. 5.1 слева изображены уровни и подуровни сплюснутого волчка, а справа — вытянутого. Для симметричных волчков имеет место двукратное вырождение по квантовому числу K . Однако при переходе к асимметричному волчку происходит расщепление каждого уровня на два подуровня, что показано на рис. 5.1.

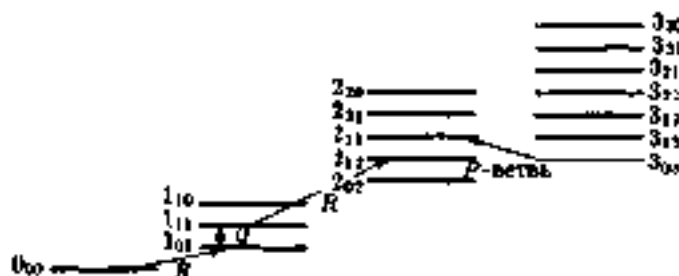


Рис. 5.2. Система уровней энергии асимметричного волчка:

обозначая переходы для $\Delta J = 0$ (Q -ветвь), $J = +1$ (R -ветвь) и $\Delta J = -1$ (P -ветвь)

Для асимметричного волчка при изменении B от $A = B$ к $B = C$ ($A > C$) или при изменении K от $+1$ до -1 подуровни энергии качественно будут следовать линиям, соединяющим соответствующие подуровни симметричных волчков. При этом используется правило пересечения линий подуровней с одинаковыми J , но уровни с разными значениями J могут пересекаться. Для данного J число линий подуровней равно $2J+1$. Нумерация уровней начинается снизу. Первое число в индексе указывает квантовое число вытянутого волчка, а второе — сплюснутого. Например, 2_{02} означает, что $J = 2$ и что этот уровень в предельных случаях совпадает с уровнями $K_{-1} = 0$ или $K_{+1} = 2$. Индексы -1 и $+1$ являются параметрами K соответственно вытянутого и сплюснутого волчков. Полное обозначение подуровня задается в виде $J_{K_{-1}K_{+1}}$. В новых обозначениях $\tau = K_{-1} - K_{+1}$.

Правила отбора для асимметричных волчков определяют изменение $\Delta J = 0, \pm 1$ и изменения ΔK_{-1} и ΔK_{+1} , которые носят более сложный характер. Если дипольный момент не совпадает по направлению ни с одной из главных осей, то разрешены все возможные изменения ΔK_{-1} и ΔK_{+1} , кроме случаев, когда оба эти изменения четны. Любой переход обусловлен только одной проекцией дипольного момента μ_a, μ_b или μ_c .

Качественная картина уровней асимметричного волчка для $J = 0, 1, 2$ и 3 дана на рис. 5.2. Переходы между подуровнями называются $+Q$ -ветвью для одного J ($\Delta J = 0$), R -ветвью для $\Delta J = +1$ и P -ветвью для $\Delta J = -1$. Рис. 5.2 иллюстрирует переходы $J_{K_{-1}K_{+1}} = 1_{01} \rightarrow 1_{11}, 1_{11} \rightarrow 2_{12}$ и $3_{03} \rightarrow 2_{11}$.

Эффект Штарка. В однородном электрическом поле наблюдается расщепление вращательных линий в связи с тем, что частично или полностью сшивается вырождение в направлении поля (см. гл. 3). Вращательная энергия в этом случае зависит также от магнитного квантового числа M , принимающего значения от $-J$ до $+J$. Она является функцией дипольного момента молекулы μ_0 или его проекции на ось a, b, c и зависит от напряженного приложенного поля \mathcal{E}_0 .

Для двухатомных и линейных молекул (см. гл. 3)

$$E_r(\mathcal{E}_0) = hB J(J+1) - \frac{\mu_0^2 \mathcal{E}_0^2}{2hB J(J+1)} \frac{3M^2 - J(J+1)}{(2J-1)(2J+3)}$$

Второе слагаемое обусловлено энергией взаимодействия диполя μ с полем \mathcal{E} . Правила отбора по J сохраняются, т. е. $\Delta J = +1$. Если поле \mathcal{E} параллельно линейно поляризованному поглощаемому радионалучению, то $\Delta M = 0$ (рис. 5.3).

Для симметричного волчка классическая картина вращения представляет прецессию оси волчка около направления полноты момента количества движения P_J (рис. 5.4). При наложении электрического поля \mathcal{E} вектор P_J начинает прецессировать вокруг направления этого поля. Если угол прецессии около P_J равен α , а около \mathcal{E} составляет β , то можно получить уравнение для проекции дипольного момента молекулы на направление поля \mathcal{E} .

Поскольку дипольный момент молекулы типа симметричного волчка направлен вдоль оси молекулы, то при прецессии проекция μ на P_J является постоянной величиной и равна $\mu_0 \cos \alpha$. Проекция этой составляющей на направление поля \mathcal{E}_0 в свою очередь дает компонент $\mu_{\mathcal{E}} = \mu_0 \cos \alpha \cos \beta$. Величины $\cos \alpha$ и $\cos \beta$ удобно выразить через соотношения

$$P_K = P_J \cos \alpha = hK \quad \text{и} \quad P_M = P_J \cos \beta = hM,$$

где P_K и P_M — проекции P_J на ось молекулы и на направление поля \mathcal{E} . K и M — квантовые числа для проекций вектора P_J ; $P^2 = P_J^2 = hJ(J+1)$.

Дальнейшее преобразование с использованием условий квантования P_J , P_K и P_M позволяют получить конечный результат:

$$\mu_{\mathcal{E}} = \mu_0 \frac{P_K}{P_J} \cdot \frac{P_M}{P_J} = \mu_0 \frac{KM}{J(J+1)}. \quad (5.17)$$

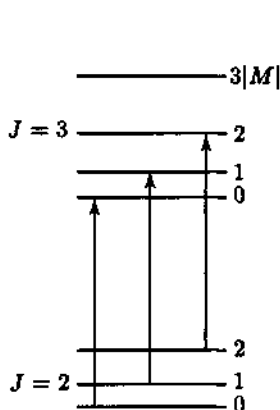


Рис. 5.3. Расщепление уровней вращательной энергии в электрическом поле на $J + 1$ составляющих для линейных молекул или молекул типа асимметричного волчка:

стрелками показаны переходы для $\Delta J = 1$ и $\Delta M = 0$

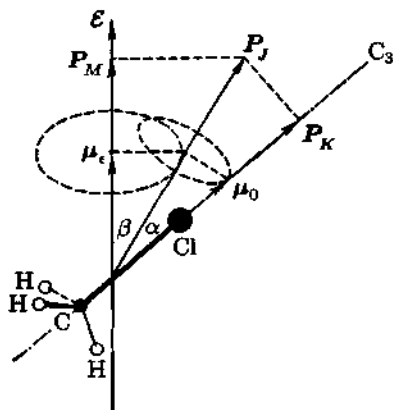


Рис. 5.4. Прецессия вектора полного момента количества движения P_J вокруг направления электрического поля ϵ (конус прецессии P_J) и прецессия оси симметричного волчка вокруг вектора P_J (конус прецессии P_K); на рисунке векторы выделены жирным шрифтом

Поскольку энергия диполя в электрическом поле пропорциональна проекции диполя, то

$$E_{\epsilon} = -\mu_{\epsilon} \epsilon_0 = -\mu_0 \epsilon_0 \frac{KM}{J(J+1)}. \quad (5.18)$$

В линейных молекулах $\alpha = \pi/2$ и $\cos \alpha = 0$. Это объясняет отсутствие линейного слагаемого в уравнении эффекта Штарка для линейных молекул.

Для молекул типа симметричного волчка имеют место следующие правила отбора: $\Delta J = +1$; $\Delta K = 0$; $\Delta M = 0$. Поскольку для этого типа молекул энергия взаимодействия с полем пропорциональна первому порядку произведения $\mu_0 \epsilon_0$, то в соответствии с правилами отбора легко выразить частоту перехода (поглощения):

$$\nu = 2B(J+1) + \frac{2MK\mu_0\epsilon_0}{J(J+1)(J+2)h}. \quad (5.19)$$

У асимметричных волчков эффект Штарка обычно бывает второго порядка. Энергия взаимодействия такого волчка с полем в обобщенной форме может быть представлена в виде суммы:

$$E_{J, M_J} = \varepsilon_0^2 \sum_{g=a, b, c} A_g(x, J_r, M_J^2) \mu_g^2, \quad (5.20)$$

где μ_g — составляющие дипольного момента молекулы по главным осям a, b, c ; $A_g(x, J_r, M_J^2)$ — коэффициенты как функции параметров x, J_r и M_J^2 .

Эффект Штарка используется для отнесения линий в спектре и определения дипольных моментов молекул.

Влияние колебаний молекул на вращательные постоянные. Реальные молекулы не являются жесткими ротаторами. Нежесткость проявляется в центробежном растяжении, увеличивающем моменты инерции, а следовательно, уменьшающем вращательную постоянную. Однако, если исследуются спектры поглощения для малых J (до 4 или 6), центробежным растяжением можно пренебречь. Кроме того, вращательные постоянные непосредственно связаны с колебательным состоянием, задаваемым квантовым числом v . Например, для постоянной B имеем

$$B = B_z = B_c - \sum_z \alpha_z^{\downarrow} \left(v_z + \frac{d_z}{2} \right), \quad (5.21)$$

где B_z — вращательная постоянная равновесной конфигурации; индекс z соответствует z -вому нормальному колебанию; α_z^{\downarrow} — постоянные колебательно-вращательного взаимодействия; d_z — степень вырождения; v_z — квантовое число z -ного нормального колебания.

Такие же выражения могут быть написаны для вращательных постоянных A и C .

Постоянные α_z^{\downarrow} ($g = a, b, c$) в свою очередь являются суммой двух слагаемых, представляющих так называемые гармоническую $\alpha_z^{\downarrow}(\text{гарм.})$ и ангармоническую $\alpha_z^{\downarrow}(\text{ангарм.})$ составляющие, т. е.

$$\alpha_z^{\downarrow} = \alpha_z^{\downarrow}(\text{гарм.}) + \alpha_z^{\downarrow}(\text{ангарм.}). \quad (5.22)$$

Следовательно, колебательное возбуждение молекул приводит к увеличению числа линий в чисто вращательных спектрах, так как каждому v будет соответствовать свой вращательный спектр.

Отношение интенсивностей в таком спектре определяется Boltzmann-овским распределением по колебательным состояниям.

Значения α_i^2 (гарм.) для многоатомных молекул могут быть вычислены для заданных масс атомов, геометрии и гармонического силового поля молекулы.

Величина α_i^2 (ангарм.) содержит ангармонические постоянные потенциальной функции, которые известны только для ряда очень простых молекул.

Для плоской жесткой молекулы (для равновесной конфигурации плоской молекулы) имеет место равенство

$$I_c^0 = I_a^0 + I_b^0, \quad (5.23)$$

где ось c перпендикулярна плоскости.

Оно легко доказывается на основе уравнения (5.8); так как $c_i = 0$, то $I_a = \sum m_i b_i^2$; $I_b = \sum m_i a_i^2$ и $I_c = \sum m_i (a_i^2 + b_i^2) = I_a + I_b$. Однако эффертивные моменты инерции из-за наличия колебаний в молекуле приводят к так называемому дефекту инерции:

$$\Delta = I_c^0 - I_a^0 - I_b^0. \quad (5.24)$$

Величина Δ — положительная и значительно меньшее I_a , I_b , I_c . Уже трехатомные молекулы обладают дефектом инерции. Дефект инерции плоских молекул не зависит от ангармонических постоянных и определяется, в основном, корриктным взаимодействием, неплоскими колебаниями и постоянными центробежного искажения. Колебания в плоскости дают положительный вклад в Δ , а неплоские колебания — отрицательный. Первые имеют обычно большее значение, поэтому $\Delta > 0$. Однако в случае одного или нескольких низкочастотных неплоских колебаний, например в циклах, может оказаться, что $\Delta < 0$. Приблизительно оценить Δ дает соотношение

$$\Delta \approx h/(2\pi^2\nu), \quad (5.25)$$

где ν — самая низкая частота колебаний в плоскости молекулы.

5.2. Методика эксперимента

• микроволновой вращательной спектроскопии

Изобретение источников электромагнитного излучения в области частот 10 000–40 000 МГц послужило основой развития микровол-

новой спектроскопии. Таким источником явился квантрон — электронный прибор для генерирования и усиления СВЧ-колебаний, в котором поток электронов, сформированный в ступице, создает в резонаторе монохроматическую линейно поляризованную электромагнитную волну. Размеры резонатора изменяются механически, что приводит к изменению частоты излучения на 1% и для получения полного спектра обычно используют несколько квантронов. В настоящее время более широко применяется отражательный квантрон, или лампа обратной волны.

Стабилизированное и линейно поляризованное радионизлучение источника пропускают через поглощающую ячейку со штарковским электродом (рис. 5.5). Ячейка, как и волноводы, имеет прямоугольное сечение и изготавливается из латуни. В центре ячейки на изоляторах устанавливается штарковский электрод. Вектор напряженности подаваемого линейно поляризованного излучения \mathcal{E} , и электрическое поле штарковского электрода параллельны. Длина поглощающей ячейки 3–5 м. На штарковский электрод подается потенциал прямоугольной формы с частотой от 5 до 100 кГц и напряжением 600–3000 В, который обеспечивает осуществление принципа молекулярной модуляции — изменение интенсивности спектра путем расщепления линий в электрическом поле.

Детектирование сигнала осуществляется с использованием полупроводниковых кристаллов кремния, германия и ряда других. Частоты поглощения измеряются с точностью около 10 кГц, т. е. при 10000 МГц относительная точность составляет 10^{-6} .

Общая блок-схема радиоспектрометра дана на рис. 5.6. Изучение микроволновых спектров поглощения проводится при давлении пара образца 0,1–10 Па. Поэтому в определенных случаях необходимо или нагревание образца, или его охлаждение. Повышение давления в ячейке приводит к увеличению чувствительности, но уменьшает разрешающую способность. Это обусловлено тем, что с повышением давления увеличивается полуширина линий за счет столкновений между молекулами, со стенками ячейки, за счет эффекта Доплера и т. д. Уменьшение давления, с одной стороны, повышает разрешающую способность, но, с другой стороны, сопровождается эффектом насыщения, поскольку большая плотность радиации изменяет больцмановское распределение, увеличивая заселенность верхних уровней. Эффект насыщения вызывает уширение линий и уменьшение их интенсивности. Для регулировки плотности излу-

Рис. 5.5. Сечение поглощающей ячейки радиоспектрометра со штарковским электродом 1, укрепленным на изоляторе 2

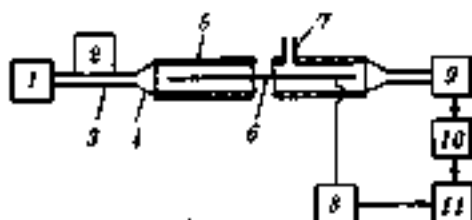
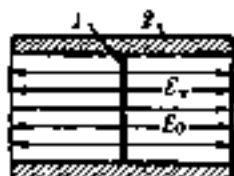


Рис. 5.6. Блок-схема радиоспектроскопа:

1 — генератор СВЧ; 2 — волномер; 3 — волновод; 4 — сферическая линза; 5 — поглощающая ячейка с нагревателем; 6 — штарковский электрод; 7 — система создания вакуума и ввода газообразного образца; 8 — генератор прямоугольных импульсов; 9 — детектор; 10 — усилитель; 11 — индикатор

юния в схему радиоспектроскопа введены аттенюаторы, ослабляющие мощность излучения.

Амплитудная молекулярная модуляция с помощью штарковского электрода уменьшает влияние низкочастотных шумов и увеличивает чувствительность спектрометра.

Радиоспектрометры обладают высокой чувствительностью и позволяют измерять вращательные спектры многих метастабильных молекул в их естественной распространенности (без дополнительного обогащения) и определять вращательные постоянные для низколежащих возбужденных колебательных состояний. Максимальная чувствительность спектрометров соответствует определению сигнала на фоне шума с соотношением 1 : 1. При этом γ в уравнении (5.3) составляет 10^{-8} м⁻¹, что соответствует изменению в измеряемой мощности поглощения $10^{-4}\%$ для ячейки длиной 1 м. Однако относительная точность в определении интенсивности линии достигает нескольких процентов.

Исследования неустойчивых молекул, в частности ван-дер-ваальсовых молекул типа Кг·НСl, Аг·С₂Н₂О (фуран) и т. п., поставили перед микроволновой экспериментом следующие задачи: получение больших концентраций молекул такого типа, увеличение

скорости записи спектра, доведение чувствительности и разрешения спектрометра.

Первая задача решалась при использовании импульсного источника газообразного объекта исследования в виде сопла специальной конструкции (сверхзвуковое сопло) с прерывающимся истечением газа. Пульсирующий режим позволяет использовать большие давления (50–200 кПа) исследуемого вещества перед выпуском из сопла. В результате увеличивается концентрация молекулярных комплексов на несколько порядков по сравнению с режимом непрерывного истечения.

Быстрое расширение струи газа в вакууме приводит к резкому его охлаждению. Эффективная температура для вращательной степени свободы молекулы с аргоновым носителем снижается до 2–10 К, что значительно повышает чувствительность спектрометра.

Вторая задача решалась методами импульсной фурье-спектроскопии в микроволновой области. Адиабатически расширяющийся газ проходит через резонатор Фабри - Перо со сферическими зеркалами радиуса ~ 35 см и расстоянием ~ 75 см между ними. Время прохождения газа через резонатор составляет от 100 нс до 1 мс. Под прямым углом к струе газа направляется микроволновое излучение в виде импульса длительностью ~ 2 нс с частотой ~ 10 ГГц (область поглощения).

После затухания микроволнового импульса открывается волновод, выводящий когерентное излучение эмиссии возбужденных молекул, которое после некоторых преобразований и усиления регистрируется как функция мощности эмиссии от времени. Этот сигнал затем подвергается фурье-преобразованию, которое приводит к получению искомого частотного спектра.

Один короткий микроволновый импульс при фиксированной геометрии резонатора дает возможность измерить область частот ~ 1 МГц за ~ 40 нс. Чтобы получить спектр во всей области (порядка 10 ГГц), нужно последовательно изменять расстояние между зеркалами резонатора с малым шагом (~ 41 мкм) и с соответствующей перестройкой СВЧ-генераторов с шагом ~ 500 кГц. Эксперимент автоматизирован с помощью мини-ЭВМ.

Этот метод микроволнового исследования не позволяет определять дипольные моменты молекул в отличие от метода электрического резонанса с использованием также пульсирующего сверхзвукового сопла.

Импульсная микроволновая вращательная фурье-спектроскопия еще не приобрела столь широкого распространения, как, например, ИК (см. ст. 12) или ЯМР спектроскопия, но имеет все данные для этого.

Импульсная фурье-спектроскопия как общий метод спектроскопического исследования позволяет существенно ускорить измерение спектра, так как каждый импульс дает информацию о довольно большом интервале частот. Повышение чувствительности обусловлено увеличением соотношения сигнал — шум, которое достигается благодаря большей мощности падающего излучения (нет столь жесткого ограничения падающего излучения щелью спектрометра) и тем, что все частоты регистрируются одновременно. Высокое разрешение этой методики связано с использованием интерферометров.

Фурье-преобразование и спектральный анализ сводятся к расчетам определенных интегралов. Интерферограмма отражает когерентный спад свободной индукции для всех частот перехода как функцию I от разности хода интерферируемых лучей Δ , а практически от времени t , так как разность хода меняется с постоянной скоростью перемещения зеркал. На основе теории гармонического спектрального анализа можно выразить функцию спада индукции от времени $I(t)$ через функцию интенсивности, в частотной области $S(\nu)$, которая характеризует возбуждаемый эмиссионный спектр молекулы (системы в общем). Такое соотношение в общем виде дается интегралом, или преобразованным Фурье:

$$I(t) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} S(\nu) \cos 2\pi \nu t \, d\nu.$$

Замечательным свойством этого уравнения является обратный переход к функции $S(\nu)$:

$$S(\nu) = 2\sqrt{2\pi} \int_0^{\infty} I(t) \cos 2\pi \nu t \, dt.$$

Функции $I(t)$ и $S(\nu)$ называют парой косинус-преобразованной Фурье.

Для отдельного перехода с частотой ν_0 и полушириной линий $\Delta\nu$ интерферограммы представляют собой затухающую косинусоиду с постоянной затухания, обратно пропорциональной $\Delta\nu$, и промежутками между максимумами по оси абсцисс. При большом числе переходов имеет место наложение этих функций.

5.3. Методы расчета геометрических параметров молекул

Определение геометрических параметров из вращательных постоянных является обратной задачей метода микроволновой спектроскопии. Решение этой задачи часто может быть неоднозначным, так как для данного изотопного состава молекулы по спектру определяются максимум три момента инерции (в зависимости от типа молекул). Но действительное число определяемых параметров оказывается больше, чем число независимых геометрических параметров. Это понятно из уравнения (5.21) для B_0 , поскольку оно включает также постоянные α_i . Поэтому общая задача определения геометрических параметров разбивается на две: определение равновесных геометрических параметров (r_e -структура) и, если необходима оценка полного вклада колебаний, эффективных геометрических параметров (r_0 , r_g - и r_z -структуры).

Определение равновесной структуры молекул. r_e -Структура. В соответствии с уравнением (5.21) для определения B_e необходимо решить систему уравнений для различных B_0 и ν_i . Экспериментально эта задача решена для небольшого числа простых молекул, поскольку возбужденные колебательные состояния имеют малую заселенность, и определение вращательных спектров послешення для возбужденных колебательных состояний представляет очень трудную проблему, особенно для валентных колебаний.

Так, линейная трехатомная молекула XYZ имеет четыре нормальных колебания. Но два деформационных колебания вырождены, так как совершаются с одинаковой частотой в перпендикулярных плоскостях. Поэтому наблюдается три частоты колебания: ν_1 и ν_2 — валентные колебания, ν_3 (ν_{2a} и ν_{2b}) — дважды вырожденное деформационное колебание. Тогда уравнение для B_0 будет иметь следующий вид:

$$B_0 = B_e - \alpha_1 \left(\nu_1 + \frac{1}{2} \right) - \alpha_2 (\nu_2 + 1) - \alpha_3 \left(\nu_3 + \frac{1}{2} \right).$$

Измерения B_0 для основного состояния (0, 0, 0) и для первых возбужденных колебательных состояний (1, 0, 0), (0, 1, 0) и (0, 0, 1) позволяют определить B_e , α_1 , α_2 и α_3 . Такие же измерения необходимо проводить для изотопически замещенной молекулы и определить B_e^i , α_1^i , α_2^i и α_3^i . Из двух уравнений для B_e и B_e^i можно рассчитать $r_e(X-Y)$ и $r_e(Y-Z)$. Для нелинейных молекул XY_2 такие

измерения дают сразу три момента инерции (из трех вращательных постоянных A_e , B_e , C_e). Так как молекулы плоские, то $I_c = I_a + I_b$. Но даже двух моментов инерции в случае молекул XY_2 достаточно, чтобы определять два равновесных параметра $r_e(X-Y)$ и $\angle YXY$. Данные по r_e -структуре имеются для таких молекул, как H_2O , H_2S , H_2Se , SO_2 , OF_2 , O_3 , SeO_2 , SiF_2 , GeF_2 , HCN , C_2CN , NH_2 , NF_2 , CH_2 и др.

Однако наиболее распространенными являются микроволновые исследования по определению эффективных геометрических параметров.

r_0 -Структура. Обычно определяются вращательные постоянные для нулевого колебательного уровня B_0 , C_0 . Для молекул типа H_2O , H_2S , SO_2 и т. п. этих данных достаточно, чтобы рассчитать геометрические параметры, если предполагают, что, например,

$$B_0 = \frac{h}{8\pi^2} \left\langle \frac{1}{\sum_i m_i r_{i0}^2} \right\rangle_0 = \frac{h}{8\pi^2 I_0^0}. \quad (5.26)$$

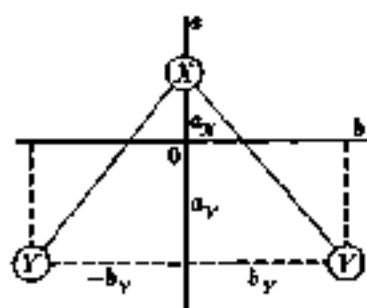
Значение вращательной постоянной B_0 выражается через эффективный момент инерции I_0^0 , который в свою очередь определяется через эффективные расстояния r_{0ib} i -того атома от оси b (а также в случае осей a и c), т. е., например,

$$I_0^0 = \sum_i^N m_i r_{0ib}^2 = \left\langle \frac{1}{\sum_i^N m_i r_{ib}^2} \right\rangle_0^{-1}. \quad (5.27)$$

Эффективные величины r_{0ia} , r_{0ib} , r_{0ic} дают возможность рассчитать независимые геометрические параметры, определяющие так называемую r_0 -структуру.

Рассмотрим пример трехатомной молекулы XY_2 симметрии C_{2v} . В качестве независимых параметров удобно принять длину связи $r_0(X-Y)$ и валентный угол $\theta = \angle YXY$. Задача состоит в том, чтобы на основе экспериментальных данных по I_0^0 и I_0^0 найти r_0 и θ (даже $I_0^0 = I_a$ и $I_0^0 = I_b$).

В координатах главных осей инерции для XY_2 (рис. 5.7) атомы имеют следующие координаты: $X(a_x, 0)$, $Y_1(-a_y, b_y)$ и $Y_2(-a_y, -b_y)$. Тогда получаем, что $I_a = 2m_Y b_y^2$ и $I_b = m_X a_x^2 + 2m_Y a_y^2$ (m_X и m_Y — массы атомов X и Y). Для центра масс по оси a имеем уравнение $m_X a_x = 2m_Y a_y$ в $a_x = 2m_Y a_y / m_X$. Из свойств равнобедренного треугольника XY_2 следует, что $b_y = r_0 \sin \theta / 2$ и $a_x + a_y = r_0 \cos \theta / 2 = \frac{2m_Y}{m_X} a_y + a_y = \left(\frac{2m_Y}{m_X} + 1\right) a_y = \frac{M}{m_X} a_y$ ($M = 2m_Y + m_X$). Поэтому $a_y = \frac{m_X}{M} r_0 \cos \theta / 2$ и $a_x = \frac{2m_Y}{M} r_0 \cos \theta / 2$.

Рис. 5.7. Главные оси инерции в молекуле XY_2 .

Таким образом, все координаты выражены через независимые геометрические параметры r_0 и θ . Подстановка их в уравнения для I_x и I_z дает:

$$I_x = 2m_Y r_0^2 \sin^2 \theta/2 \quad \text{и} \quad I_z = \frac{2m_X m_Y}{M} r_0^2 \cos^2 \theta/2.$$

Отношение I_x/I_z позволяет определить θ из уравнения

$$\frac{I_x}{I_z} = \frac{M}{m_X} \operatorname{tg}^2 \theta/2, \quad \text{откуда} \quad \operatorname{tg} \theta/2 = \left(\frac{m_X}{M} \cdot \frac{I_x}{I_z} \right)^{1/2}.$$

Затем, умножив I_x на m_X/M и сложив с I_z , получаем

$$\frac{m_X}{M} I_x + I_z = \frac{2m_X m_Y}{M} r_0^2.$$

Для r_0 уравнение имеет вид

$$r_0 = \left[\frac{1}{2m_Y} \left(I_x + \frac{M}{m_X} I_z \right) \right]^{1/2}.$$

Задача решена.

Для сложных молекул необходимое число уравнений получают на основе вращательных постоянных ортокозамещенных молекул, предполагая, что эффективные величины геометрических параметров одинаковы в молекулах разного изотопного состава.

Наиболее общим методом для определения r_0 -структуры является минимизация квадратичного функционала для моментов инерции:

$$Q_I = \sum_i \sum_{\alpha \neq \beta, \lambda, \mu} \omega_{\alpha\beta} (I_{\alpha\beta}^{D_{\lambda\mu}} - I_{\alpha\beta}^{D_{\lambda\mu}})^2 = \min, \quad (5.28)$$

где $I_{\text{эксп}}^{(i)}$, $I_{\text{теор}}^{(i)}$ — соответственно экспериментальные и теоретические моменты инерции для i -того изотопического замещения и для $p = a, b, c$ — главных осей инерции; ω_p — статистический вес.

Однако влияние колебаний на нулевом уровне приводит к тому, что предположение о равенстве параметров не является обоснованным. Различия в определяемых параметрах достигают $\sim 0,01 \times 10^{-1}$ нм. Так, два изотопных набора линейных молекул OCS, достаточных для определения длин связей C=O и C=S, приводят к заметной разнице этих параметров (10^{-1} нм):

Изотопный набор	$r_0(\text{C=O}), 10^{-1}$ нм	$r_0(\text{C=S}), 10^{-1}$ нм
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ $^{18}\text{O}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$	1,1647	1,5576
$^{16}\text{O}^{17}\text{C}^{32}\text{S}$ $^{18}\text{O}^{17}\text{C}^{32}\text{S}$	1,1652	1,5653

Анализ показывает, что только для двухатомных молекул r_0 имеет определенный физический смысл:

$$r_0 = \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_0^{-1/2} = \left(\frac{h}{8\pi^2 \mu B_0} \right)^{1/2}. \quad (5.29)$$

Если представить $r = r_c + x$, где x — малая величина, то разложение в ряд дает:

$$\begin{aligned} r_0 &= \left\langle (r_c + x)^{-2} \right\rangle_0^{-1/2} = \left\langle \frac{1}{r_c^2} - \frac{2\langle x \rangle_0}{r_c^3} + \frac{3\langle x^2 \rangle_0}{r_c^4} \dots \right\rangle_0^{-1/2} \\ &\approx r_c + \langle x \rangle_0 - \frac{3}{2} \frac{\langle x^2 \rangle_0}{r_c}. \end{aligned} \quad (5.30)$$

Потенциальную энергию в агармоническом приближении задают часто в упрощенной форме:

$$V(x) = \frac{k}{2}(x^2 - ax^3), \quad (5.31)$$

где k — гармоническая силовая постоянная, a — агармоническая постоянная. Поскольку молекулы рассматриваются в стационарном состоянии, то среднее значение силы $(-\frac{dV}{dx}) = 0$. Это равенство можно пояснить также выражением усредненного значения силы через второй закон Ньютона:

$$-\left\langle \frac{dV}{dx} \right\rangle = m \frac{d^2 \langle x \rangle}{dt^2} = 0, \quad (5.32)$$

так как $\frac{d\langle z \rangle}{dt} = 0$ для стационарного состояния. Подставив в уравнение (5.32) выражения (5.31), получим

$$\left\langle \frac{dV}{dt} \right\rangle = \left\langle kx - \frac{3}{2}kax^2 \right\rangle = 0$$

или для нулевого уровня

$$\langle x \rangle_0 = \frac{3}{2}a\langle x^2 \rangle_0. \quad (5.33)$$

Следовательно, в соответствии с уравнением (5.30) имеем

$$r_0 \approx r_c + \frac{3}{2}a\langle x^2 \rangle_0 - \frac{3}{2} \left\langle \frac{x^2}{r_z} \right\rangle_0. \quad (5.34)$$

Эффективная величина r_0 практически всегда больше r_c , но меньше среднего значения r_z :

$$r_z = \langle r \rangle_0 \approx r_c + \frac{3}{2}a\langle x^2 \rangle_0. \quad (5.35)$$

Величину r_z вводят для обозначения среднего значения межъядерного расстояния на нулевом колебательном уровне (индекс z — от англ. zero — нуль), которое имеет более ясный физический смысл, чем r_0 .

r_z -Структура. Из уравнения (5.34) следует, что r_0 включает две поправки к r_c : ангармоническую $\frac{3}{2}a\langle x^2 \rangle_0$ и гармоническую $-\frac{3}{2}\langle \frac{x^2}{r_z} \rangle_0$. Вычитание гармонической поправки приводит к r_z -параметру (см. уравнение (5.35)).

Для многоатомных молекул Д. Хершбах и В. Лауря показали, что введение гармонических поправок в выражения для вращательных постоянных A_0, B_0, C_0 дает возможность получить вращательные постоянные A_z, B_z, C_z . Так, из уравнения (5.21) и (5.22) с учетом $\alpha_z^2(\text{гарм.})$ имеем

$$B_z = B_0 + \frac{1}{2} \sum_i d_i \alpha_i^2(\text{гарм.}). \quad (5.36)$$

Таким образом, расчет B_z основан на анализе нормальных колебаний молекул. Для расчета $\alpha_z^2(\text{гарм.})$ необходимо знать частоты нормальных колебаний, коэффициенты линейного преобразования изменений декартовых координат в нормальные координаты, а также постоянные корриолсова взаимодействия.

Вращательные постоянные A_x, B_x, C_x выражаются в хорошем приближении через моменты инерции, связанные со средними значениями координат атомов $\{a_i\}_0, \{b_i\}_0, \{c_i\}_0$, например

$$I_x^0 = \sum_i m_i (\{b_i\}_0^2 + \{c_i\}_0^2). \quad (5.37)$$

Для I_g^0 ($g = a, b, c$) плоских молекул отсутствует дефект тверди. Подобные уравнения могут быть выведены и для возбужденных колебательных состояний.

Структура молекулы, определяемая минимизацией функционала

$$Q_1 = \sum_{g=a,b,c} \omega_g (I_{g, \text{исп}}^0 - I_{g, \text{теор}}^0)^2 = \min, \quad (5.38)$$

носит название r_x -структуры. Физический смысл получаемых параметров соответствует среднему значению координат атомов для нулевого колебательного уровня.

Для относительно сложных молекул необходимо рассчитывать A_x, B_x, C_x для нескольких изотопозамещенных. Однако существуют ограничения при использовании изотопного замещения для определения r_x -структуры, так как точный расчет требует знания ангармонических постоянных.

r_x -Структура. В 1958 г. К. Костейком показано, что колебательные эффекты значительно уменьшаются при использовании уравнений Крейчмена, которые позволяют рассчитывать положения атомов в молекуле, если известны моменты инерции молекулы для двух ее изотопных замещений атомов. При этом Д. Крейчменом предполагалось, что молекулы являются жесткими, что длины связей и валентные углы не изменяются при изотопном замещении, т. е. эти уравнения строго справедливы для равновесной конфигурации ядер.

Рассмотрим сначала пример линейной молекулы. Момент инерции линейной молекулы выражается через расстояния ядер атомов от центра масс молекулы:

$$I_x^0 = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 + m_3 r_3^2 + \dots \quad (5.39)$$

Условие для центра масс $\sum m_i r_i = 0$. При изотопном замещении, например, первого атома, т. е. при замене m_1 на $m_1 + \Delta m_1$, центр масс смещается:

$$(m_1 + \Delta m_1)(r_1 + \Delta r_1) + m_2(r_2 + \Delta r_2) + m_3(r_3 + \Delta r_3) + \dots = 0.$$

Раскрывая скобки и учитывая, что $\sum m_i r_i = 0$ и $\sum m_i = M$, находим

$$\Delta r_1 = -\frac{\Delta m_1 r_1}{M + \Delta m_1}. \quad (5.40)$$

Момент инерции при таком изотопном замещении выражается уравнением

$$I_3^{it} = (m_1 + \Delta m_1)(r_1 + \Delta r_1)^2 + m_2(r_2 + \Delta r_2)^2 + \dots \quad (5.41)$$

Преобразование уравнения (5.41) и подстановка в (5.39) дает в коротком приближении

$$I_3^{it} \approx I_3^e + \frac{M \Delta m_1}{M + \Delta m_1} r_1^2. \quad (5.42)$$

Такие соотношения могут быть выведены для координаты любого атома. Следовательно, получаем простое уравнение для координаты i -того атома:

$$\boxed{r_i^2 = \frac{M + \Delta m_i}{M \Delta m_i} (I_3^{it} - I_3^e) = \frac{1}{\mu_i} \Delta I_3^e}, \quad (5.43)$$

где $\mu_i = \frac{M \Delta m_i}{M + \Delta m_i}$ — можно условно назвать приведенной массой.

Из уравнения (5.43) следует, что ошибка в определении расстояния r_i дается уравнением

$$\delta |r_{ei}| = \frac{1}{2\mu_i |r_{ei}|} \delta \Delta I_3^e, \quad (5.44)$$

где $\delta \Delta I_3^e$ — ошибка в определении разности моментов инерции.

Уравнение (5.44) показывает, что для атомов, близких к центру масс молекулы, возникает существенная неопределенность в координате r_i .

Волны плоские выражения имеют место для асимметричных волчков. Для плоских молекул

$$\left. \begin{aligned} a_{4i}^2 &= \frac{(I_4^0 - I_b^0)(I_a^0 - I_b^0)}{\mu_i(I_2^0 - I_3^0)} = \frac{\Delta I_b^0}{\mu_i} \left(1 + \frac{\Delta I_a^0}{I_2^0 - I_3^0} \right), \\ b_{4i}^2 &= \frac{\Delta I_a^0}{\mu_i} \left(1 + \frac{\Delta I_2^0}{I_2^0 - I_3^0} \right). \end{aligned} \right\} \quad (5.45)$$

Для неплоского асимметричного волчка

$$\left. \begin{aligned} a_{4i}^2 &= \frac{\Delta P_a}{\mu_i} \left(1 + \frac{\Delta P_b}{I_2^0 - I_3^0} \right) \left(1 + \frac{\Delta P_c}{I_2^0 - I_3^0} \right), \\ b_{4i}^2 &= \frac{\Delta P_b}{\mu_i} \left(1 + \frac{\Delta P_c}{I_2^0 - I_3^0} \right) \left(1 + \frac{\Delta P_a}{I_2^0 - I_3^0} \right), \\ c_{4i}^2 &= \frac{\Delta P_c}{\mu_i} \left(1 + \frac{\Delta P_a}{I_2^0 - I_3^0} \right) \left(1 + \frac{\Delta P_b}{I_2^0 - I_3^0} \right), \end{aligned} \right\} \quad (5.46)$$

где $\Delta P_a = \{-\Delta I_a^0 + \Delta I_b^0 + \Delta I_c^0\}$ и т. д. в соответствии с циклическими перестановками.

Расстояние замещенного атома от центра масс выражается уравнением

$$r_{4i}^2 = \frac{1}{2\mu_i} (\Delta I_a^0 + \Delta I_b^0 + \Delta I_c^0). \quad (5.47)$$

Следовательно, ошибка в определении r_i так же зависит от r_i , как и для линейных молекул:

$$\delta|r_{4i}| = \frac{1}{4\mu_i|r_{4i}|} (\delta\Delta I_a^0 + \delta\Delta I_b^0 + \delta\Delta I_c^0). \quad (5.48)$$

Из (5.48) следует, что координаты атомов, близко расположенных к оси, определяются с малой точностью.

Для симметричных волчков при замещении атомов на оси C_{∞} используются уравнения линейных молекул, а вне оси C_{∞} — асимметричных волчков.

Число необходимых изотопных замещений определяется числом неэквивалентных атомов. Координаты атомов, близких к центру масс, несколько лучше определяются из соотношения для центра масс: $\sum_i^N m_i r_{4i} = 0$. Для нескольких атомов, близких к центру масс, используется техника двойного замещения.

К. Костейк предложил использовать уравнения Д. Крейтмена для экспериментальных I_a^0, I_b^0, I_c^0 , полученных для различных наборов изотопозамещенных. Он показал, что несогласованность параметров определяемой таким путем r_1 -структуры меньше, чем r_0 -структуры. (Индекс a является первой буквой англ. слова substitution — замещение). Для двухатомных молекул было доказано, что $r_2 \approx \frac{1}{2}(r_c + r_0)$, т. е. r_2 — величина, более близкая к равновесному значению. При исследовании ряда многоатомных молекул найдено, что $r_c < r_2 < r_0$. Однако в некоторых случаях наблюдались соотношения $r_1 < r_c$ или $r_b < r_1$. Для плоских молекул наличие дефекта инерции меньше сказывается на r_2 -структуре, чем на r_0 -структуре.

Таким образом, различие r_0 - и r_1 -структур объясняется лишь подрадом к решению обратной задачи, когда исходит, по существу, из одного и того же ряда экспериментальных величин: I_a^0, I_b^0, I_c^0 , т. е. r_1 -структура рассчитывается из уравнений Крейтмена для $\Delta I_a^0, \Delta I_b^0, \Delta I_c^0$, а r_0 — из уравнений для I_a^0, I_b^0, I_c^0 .

В качестве примера приведены данные для молекулы SO_2 :

Тип структур	r_c	r_b	r_2	r_0
$r(\text{S}=\text{O}), 10^{-1}$ нм	1,4308	1,4336	1,4349	1,4312
$\angle \text{OSO}$	$119^\circ 19'$	$119^\circ 25'$	$119^\circ 21'$	$119^\circ 30'$

Оценка ошибок в определении параметров, полученных методом микроволновой спектроскопии, основана на обычной теории ошибок. Однако уравнения для ошибок не включают колебательно-вращательные эффекты, которые обуславливают отсутствие полноты согласования параметров, полученных в различных методах расчета: с использованием полного набора изотопозамещенных или дополнительного использования условий для главных осей инерции или минимизацией квадратичного функционала для разностей в моментах инерции и т. п. В целом, неточности в расстояниях могут составлять от нескольких тысячных до нескольких сотых единиц 10^{-1} нм, а неточности в углах — до десятых долей до нескольких градусов. Следовательно, высокая точность определения краинательных постоянных теряется при расчетах эффективных геометрических параметров молекул из-за нарушения согласованности уравнений колебательно-вращательными взаимодействиями.

Если не все неэквивалентные атомы заменены их изотопами, но общее число изотопозамещенных достаточно для определения геометрических параметров, то проводят расчет r_0 -структуры.

5.4. Определение электрических дипольных моментов молекул

В 1927 г. П. Дебай впервые предложил использовать эффект Штарка первого порядка для измерения дипольных моментов. Однако эти эксперименты стали возможны только с появлением микроволновой спектроскопии. Поскольку расщепление линий вращательных переходов пропорционально произведению проекции дипольного момента молекулы на напряженность электрического поля $(\mu_e \mathcal{E}_0)^n$ ($n = 1, 2$, степень зависит от типа молекул), для измерений дипольных моментов необходимо создание достаточно однородного электрического поля. Для калибровки радиоспектрометра со штарковской модуляцией используют измерения расщеплений в спектре среднегого ОСС, дипольный момент молекулы которого определен с высокой точностью $(\mu_0(\text{OCS}) = (2,3888 \pm 0,0006) \cdot 10^{-30}$ Кл · м).

Если известна напряженность электрического поля \mathcal{E}_0 и надежно идентифицирована линия перехода, то проводят измерения «отщеплений», или смещение линии при различных значениях \mathcal{E}_0 . «Отщепление» $\pm \Delta\nu$ означает разность $\nu - \nu_0$, где ν — частота перехода, появляющаяся при наложении поля \mathcal{E}_0 . Для линейных молекул достаточно наблюдать смещение одной линии в зависимости от \mathcal{E}_0^2 . Тогда получают линейную зависимость $|\Delta\nu|$ от \mathcal{E}_0^2 (рис. 5.3):

$$\begin{aligned}
 (\Delta\nu)_{J \neq 0} &= \frac{2\mu_e^2 \mathcal{E}_0^2}{h^2 \nu_0} \left[\frac{3M^2(3J^2 + 16J + 5) - 4J(J+1)^2(J+2)}{J(J+2)(2J-1)(2J+1)(2J+3)(2J+5)} \right], \\
 (\Delta\nu)_{J=0} &= \frac{8\nu_0^2 \mathcal{E}_0^2}{15h^2 \nu_0}, \quad (5.49)
 \end{aligned}$$

где J — квантовое число нижнего вращательного уровня.

Уравнения (5.49) получены из (3.42) для $\Delta J = 1$ и $\Delta M = 0$. Правило отбора для M обусловлено тем, что векторы \mathcal{E}_ν и \mathcal{E}_0 параллельны (см. рис. 5.5). Уравнение (5.49) показывает, что при $M = 0$ и при $|M| \neq 0$ прямые зависимости $\Delta\nu$ от \mathcal{E}_0^2 будут иметь различный наклон.

Так, для перехода $J = 1 \rightarrow 2$ молекулы ОСС наблюдается дублет. Это обусловлено тем, что в электрическом поле уровень с $J = 1$ расщепляется на два уровня с $M = 0$ и $|M| = 1$, а уровень с $J = 2$ расщепляется на три уровня с $M = 0$, $|M| = 1$ и $|M| = 2$. Но переходы возможны только для $\Delta J = 1$ и $\Delta M = 0$ ($\mathcal{E}_\nu \parallel \mathcal{E}_0$). Следовательно, имеем только две частоты (ср. с переходами $2 \rightarrow 3$ на рис. 5.3).

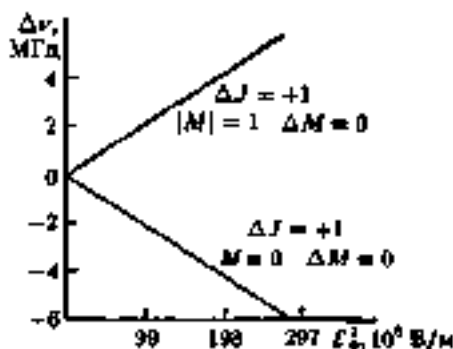


Рис. 5.8. Зависимость отщепления вращательной линии поглощения $J \approx 1 \rightarrow 2$ от напряженности шарковского поля для молекулы OCS

Если $|M| = 1$, то $\Delta\nu$ положительна и увеличивается с ростом E_0 , а при $M = 0$ $\Delta\nu$ — отрицательна и уменьшается с увеличением E_0 (см. рис. 5.8).

Для асимметричных волчков, дипольный момент которых определяется в общем тремя проекциями μ_a , μ_b , μ_c на главные оси инерции, изучают зависимость расщепления нескольких линий. Так, в молекуле винилгермания $\text{CH}_2=\text{CHGeH}_3$ определялись шарковские коэффициенты $\Delta\nu/E_0^2$ для переходов $2_{12} \rightarrow 3_{13}$ и $2_{11} \rightarrow 3_{12}$ при $|M| = 1$ и 2. Для плоских молекул определяют, естественно, только две проекции: $|\mu_a|$ и $|\mu_b|$ ($\mu_c = 0$).

Важно отметить, что экспериментально возможно измерять лишь абсолютные величины проекций дипольного момента на главные оси, т. е. $|\mu_a|$, $|\mu_b|$ и $|\mu_c|$. Полный дипольный момент рассчитывается из соотношения

$$|\mu_{\text{полн}}| = (\mu_a^2 + \mu_b^2 + \mu_c^2)^{1/2}.$$

Однако направление вектора $\mu_{\text{полн}}$ в инфракрасном эксперименте не определяется. Чтобы найти его направление, обычно либо используют векторную схему дипольных моментов по связям, либо проводят квантовомеханические расчеты.

Например, в молекуле винилгермания $\text{CH}_2=\text{CHGeH}_3$ направление главных осей таково, что атом германия практически лежит на оси a (рис. 5.9, а). Значения проекций и полного дипольного момента составляют $|\mu_a| = 1,63 \cdot 10^{-20}$ Кл·м, $|\mu_b| = 0,40 \cdot 10^{-20}$ Кл·м и $|\mu_{\text{полн}}| = 1,66 \cdot 10^{-20}$ Кл·м. Направление вектора полного дипольного момента отклоняется от оси a на $14 \pm 3^\circ$. При этом возможны два значения угла между связью Ge—C и $\mu_{\text{полн}}$, равные 31 ± 3 и $3 \pm 3^\circ$.

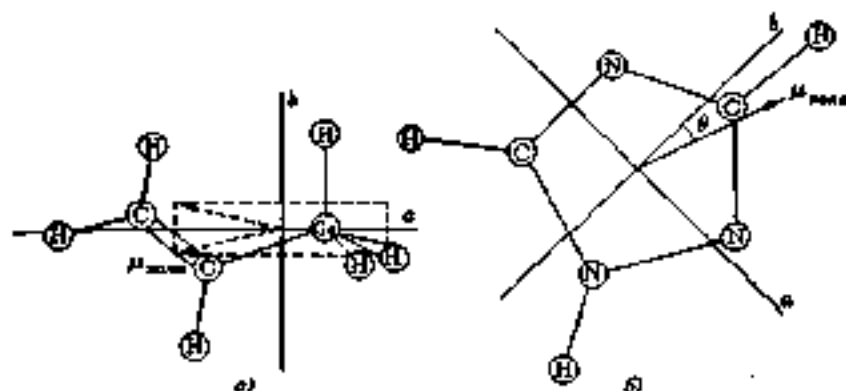


Рис. 5.9. Расположение молекул винилдимерала $\text{CH}_2=\text{CH}+\text{N}$: (а) и 1,2,4-триазола (б) в плоскости главных осей a и b

Для молекулы же 1,2,4-триазола наряду с экспериментальным определением $|\mu_a| = (2,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-30}$ Кл·м, $|\mu_b| = (8,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-30}$ Кл·м и $|\mu|_{\text{полн}} = (9,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-30}$ Кл·м был проведен квантовохимический расчет, который позволил выбрать направление $\mu_{\text{полн}}$ (рис. 5.9, б).

Дипольный момент может быть измерен микроволновым методом для различных колебательных и электронных состояний. Интересно отметить различие в дипольных моментах тиофена $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ $[(1,757 \pm 17) \cdot 10^{-30}$ Кл·м] и дельтотиофена $\text{C}_4\text{D}_4\text{S}$ $[(1,897 \pm 18) \cdot 10^{-30}$ Кл·м], которое объясняется колебательными эффектами.

5.5. Исследование внутреннего вращения и инверсии молекул

Метод микроволновой спектроскопии позволяет определять параметры относительно простых функций потенциальной энергии заторможенного внутреннего вращения молекул. При рассмотрении внутреннего вращения исходят из модели молекулы, в которой группы атомов типа CH_3 , CF_3 , NO_2 и т. п. представляют жесткую систему (внутренние волчки). Особый тип их колебаний представляют крутальные колебания.

Внутреннее вращение может быть отделено от вращения молекулы в целом и остальных форм колебаний в случае малых частот крутальных колебаний и достаточно высоких барьеров. Потен-

циальную энергию обычно предполагают в относительно простой форме:

$$V(\varphi) = \frac{V_0}{2}(1 + \cos n\varphi), \quad (5.50)$$

где V_0 — барьер вращения; φ — азимутальный угол поворота внутреннего вращения; n — кратность потенциала, например, для CH_3-CF_3 $n = 3$, для $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ $n = 2$, для CH_3NO_2 $n = 6$.

Поскольку для такой модели движение атомов, находящихся на расстоянии r от оси вращения, происходит в одной плоскости (например, атомов H в плоскости трех атомов водорода группы CH_3), перпендикулярной оси вращения, т. е. полярный угол $\theta = 90^\circ$, то при упрощенном рассмотрении полезна модель плоского ротатора, в которой изменяется только φ при $r = \text{const}$ и $\theta = \text{const}$ ($\sin \theta = 1$). В этом случае оператор кинетической энергии упрощается. Из трех слагаемых для r , θ и φ остается лишь одно — для φ .

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} = -\frac{\hbar^2}{2I} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2},$$

где m — масса ротатора; r — радиус вращения; I — момент инерции.

Уравнение Шредингера для двух плоских ротаторов аналогично уравнению для двухатомной молекулы:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2I_1} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \varphi_1^2} - \frac{\hbar^2}{2I_2} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \varphi_2^2} + V(\varphi_1 - \varphi_2) \right] \psi = E\psi.$$

Для симметричных групп типа CX_2 уравнение приводится к виду

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2I_a} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \varphi_a^2} - \frac{\hbar^2}{2I_{\text{пр}}} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + V(\varphi) \right] \psi = E\psi, \quad (5.51)$$

где $\varphi = \varphi_1 - \varphi_2$; $I_{\text{пр}} = \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} = \frac{I_a^2}{4}$ — приведенный момент инерции (ср. приведенную массу в двухатомных молекулах $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$); $I_a = I_1 + I_2$ — полный момент инерции относительно оси вращения; I_1 и I_2 — моменты инерции внутренних волчков около центральной связи; $\varphi_a = \frac{I_2 \varphi_1 + I_1 \varphi_2}{I_1 + I_2}$.

Для молекул типа симметричного волчка можно с наибольшей точностью выделять квантовую энергию внутреннего вращения из кинетической энергии вращения в целом.

Если $V(\varphi) = k\varphi^2/2$ (k — силовая постоянная), т. е. $V(\varphi)$ определяет гармонические крутильные колебания, то частота крутильного колебания легко выражается через $I_{\text{пр}}$:

$$\nu_{\text{кр}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{I_{\text{пр}}}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{kI_m}{I_1 I_2}}. \quad (5.52)$$

При малых изменениях φ потенциал $V(\varphi)$ в уравнении (5.50) может быть разложен в ряд. Ограничиваясь двумя членами разложения $\cos \varphi$, получаем

$$V(\varphi) = \frac{V_0}{2}(1 - \cos \varphi) \approx \frac{V_0}{2} \left(1 - 1 + \frac{\pi^2 \varphi^2}{2} \dots \right) \approx \frac{V_0 \pi^2 \varphi^2}{4}.$$

Для такого выражения $V(\varphi)$ силовая постоянная $k = V_0 \pi^2/2$. Поэтому

$$\nu_{\text{кр}} = \frac{\pi}{2\pi} \sqrt{\frac{V_0 I_m}{2 I_1 I_2}} = \frac{\pi}{2\pi} \sqrt{\frac{V_0}{2 I_{\text{пр}}}}. \quad (5.53)$$

Частоту крутильного колебания можно определять, если измерено отношение интенсивностей линий поглощения, соответствующих вращательным переходам для двух ближайших уровней крутильного колебания. Поскольку отношение интенсивностей равно отношению числа молекул на уровнях, например, $\nu_{\text{кр}} = 0$ и $\nu_{\text{кр}} = 1$,

$$\frac{I_{\nu_{\text{кр}}=1}}{I_{\nu_{\text{кр}}=0}} = \frac{N_1}{N_0} = \frac{g_1}{g_0} e^{-\frac{\Delta E}{kT}}, \quad (5.54)$$

где g_1 и g_0 — статистические веса; ΔE — разница энергий двух уровней.

Таким образом, определяется $\nu_{\text{кр}} = \Delta E/h$, если оценены g_1 и g_0 . Барьер вращения легко выразить через $\nu_{\text{кр}}$:

$$V_0 = \frac{8\pi^2 \nu_{\text{кр}}^2}{\pi^2} \cdot \frac{I_1 I_2}{I_m}. \quad (5.55)$$

Изложенный метод определения V_0 применим при относительно больших барьерах вращения, когда в потенциальной яме имеются

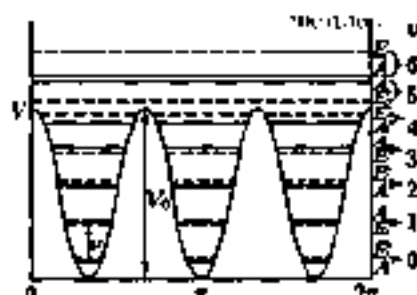


Рис. 5.10. Вид потенциальной функции внутреннего вращения и уровни энергии для этаноподобных молекул:

показано расщепление уровней энергии на A — невырожденный и B — двукратно вырожденный

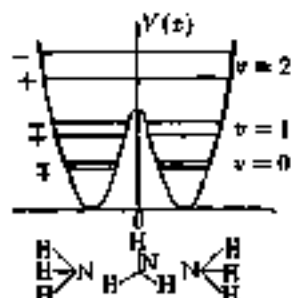


Рис. 5.11. Функция потенциальной энергии инверсии молекул типа NH_3 , PH_3 и т. п.

показано расщепление деформационных колебательных уровней на симметричные (+) и антисимметричные (-)

несколько уровней крутильных колебаний и можно использовать гармоническое приближение.

Более точным является метод измерения расщепления вращательных линий, связанных с расщеплением крутильных колебательных уровней (рис. 5.10) в сочетании с решением уравнения Шредингера для вращения молекул в целом и внутреннего вращения. Такое расщепление вызвано наличием нескольких эквивалентных минимумов потенциала вращения. Для больших барьеров вращения нижние уровни крутильных колебаний почти не расщеплены и расщепление линий вращательных спектров практически не разрешается. Поэтому для определения барьера вращения чаще используют первый метод.

Измерение низких частот в микроволновой спектроскопии позволяет определять барьеры инверсии молекул типа NH_3 , PH_3 , AsH_3 и др., а также барьеры инверсии и сгибания циклов. Потенциальная кривая инверсии, например аммиака (рис. 5.11), соответствует изменению энергии молекулы при прохождении атома азота через плоскость трех атомов водорода, т. е. симметричному деформационному колебанию. Два эквивалентных минимума разделены барьером. Такой потенциал может быть описан очень приближенно уравнением $V(x) = ax^4 - bx^2 + V_0$, где x — высота пирамиды. Это

уравнение используется и для уплощенных молекул типа H_2NCHO , H_2NCN , $\text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ и т. д. В области минимума колебательные

уровни расщеплены на дублеты. Измеряют переходы между уровнями дублета и на основе задаваемой функции потенциальной энергии рассчитывают барьеры инверсии. В более общем случае изучают вращательно-инверсионные спектры.

5.6. Некоторые результаты микроволновых исследований

К настоящему времени изучена геометрия свыше 1000 молекул. Для ряда молекул получены очень точные равновесные параметры: для двухатомных молекул, трехатомных — H_2O , SO_2 и т. п., четырехатомных — NH_3 и т. п.

На основе систематизации структурных данных установлены важные стереохимические закономерности. Так, например, для гидридов элементов шестой группы наблюдается уменьшение валентного угла:

Молекула	H_2O	H_2S	H_2Se	104°
Угол	104°30'	92°6'	90°35'	92°

Валентный угол при атоме кислорода изменяется в очень широком интервале значений:

Молекула	F_2O	H_2O	Cl_2O	KOH	RbOH	CsOH
Угол	103°4'	104°30'	110°50'	180°	180°	180°

Положая картина наблюдается для двухкоординационного трехвалентного азота, валентный угол при котором $-\text{N}-$ изменяется следующим образом:

Молекула	$\text{H}-\text{N}=\text{N}\equiv\text{N}$	$\text{H}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$	$\text{H}_3\text{Si}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$
Угол	114°	128°	~160°


В области стереохимии соединений азота важным являются данные для аммиака и простейших производных аммиака. Для валентных углов при атоме азота имеем:

Молекула	NH_3	NF_3	NCl_3	$\text{N}(\text{CH}_3)_3$
Угол	107°3'	102°22'	107°(ГЭ) ¹⁾	108,7°(ГЭ)

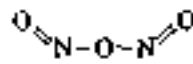
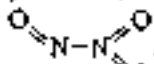
¹⁾ ГЭ — газовая электронография.

Для фосфинов:

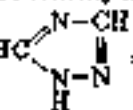
Молекула	PH_3	PF_3	PCl_3	$\text{P}(\text{CH}_3)_3$
Угол	$93^\circ 27'$	102°	$100^\circ 6'$	$99,1^\circ (\text{ГЭ})$

Таким образом, наблюдается некоторое отличие в характере изменения валентных углов атомов азота и фосфора. В аммонопроизводных атомы фтора уменьшают валентный угол, а CH_3 -группы заметно увеличивают его по сравнению с NH_3 . Валентный угол атома фосфора последовательно увеличивается под влиянием атомов фтора и CH_3 -групп. Плоское расположение связей атома азота найдено в пирроле  и близкое к плоскому — в молекуле формамида, что обычно объясняют эффектом сопряжения.

Микроволновые исследования дают возможность установить формулу химического строения молекул, т. е. порядок расположения связей в молекуле. Так, молекула N_2O_3 имеет строение

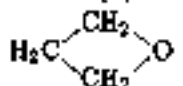
не , а . При этом длина связи $\text{N}-\text{N}$ в

N_2O_3 значительно (на $\sim 0,4 \cdot 10^{-1}$ нм) превышает сумму ковалентных радиусов и длину связи в N_2H_4 . Доказано, что молекула 1,2,4-

триазола обладает несимметричным строением , а не

строением с симметрией C_{2v} .

Интересная проблема возникла в связи с данными для F_2O_2 в F_2S_2 , в соответствии с которыми $r(\text{OO}) = 1,217 \cdot 10^{-1}$ и $r(\text{SS}) = 1,89 \cdot 10^{-1}$ нм, что на $\sim 0,2 \cdot 10^{-1}$ нм меньше, чем обычно наблюдают для одинарных связей $\text{O}-\text{O}$ ($1,47 \cdot 10^{-1}$) и $\text{S}-\text{S}$ ($2,05 \cdot 10^{-1}$ нм).

Изучение инверсии триметиленоксида  привело к

выводу, что, в отличие от молекулы циклобутана ,

цикл триметиленоксида имеет строение, близкое к плоскому.

В комплексных соединениях X_3RV_2 устойчивость к диссоциации не коррелирует прямо с длиной связи (Д. Дюрнт, 1975):

Соединение	$(CH_3)_3R \cdot VN_3$	$F_3P \cdot VN_3$	$N_3P \cdot VN_3$	$N_3P \cdot VF_3$
$r(P-V)$, 10^{-1} см	1,903(7)	1,836(6)	1,937(5)	1,921(7)
$\angle VNV$, град.	113,5(0,5)	115,1(0,5)	114,6(0,2)	112,1(0,3)
$\angle XRX$, град.	105,0(0,4)	99,8(1,0)	101,2(0,2)	101
$[\mu_{\text{расч}}]$, 10^{-20} Кл м	16,7(7)	5,48(7)	13,36(10)	12,5(10)

По-видимому, кроме образования координационной связи определенную роль играет, судя по изменениям $\angle VNV$ и $\angle XRX$, перестройка исходных молекул. В ряду этих молекул понята малая величина дипольного момента $F_3P \cdot VN_3$, но на основе представляемой об индуктивном эффекте можно было ожидать значительно большее значение $\mu(N_3P \cdot VF_3)$, чем $\mu(N_3P \cdot VN_3)$.

Практически в каждом микроволновом исследовании определяется дипольный момент молекулы, даже если в распоряжении исследователя нет достаточного количества изотопозамещенных для проведения структурного анализа. Некоторые вопросы использования данных по дипольным моментам в химии уже обсуждались в гл. 4.

Величины барьеров вращения важны для оценки взаимодействия несвязанных атомов в молекуле.

Уменьшение барьера вращения при переходе от CH_3-CH_3 (термодинамические данные) к CH_3-SiH_3 , CH_3-GeH_3 и CH_3-SnH_3 обусловлено в основном, по-видимому, увеличением длины центральной связи:

Соединение	CH_3-CH_3	CH_3-SiH_3	CH_3-GeH_3	CH_3-SnH_3
V_3 , кДж/моль	12,2	6,94	5,18	2,72
$r(C-Э)$, 10^{-1} см	1,538	1,867	1,945	2,143

Увеличение кратности потенциала вращения до $n = 6$ в CH_3NO_2 , $C_6H_5CH_3$, CH_3VF_2 и т. п. приводит практически к свободному вращению. Это обусловлено тем, что в этих молекулах (симметрия C_{2v} для CH_3 -группы и C_{2h} для другой группы) при повороте на 60° конформация молекулы повторяется.

Если число CH_3 -групп, присоединенных к одному центральному атому, например углероду, увеличивается, то и барьер вращения этих групп возрастает:

Соединение	CH_3-CH_3	$CH_3-CH_2(CH_3)$	$CH_3-CH(CH_3)_2$
V_3 , кДж/моль	12,2	13,6	16,3

¹ Физический метод исследования в химии

Энергия инверсии молекул характеризует изменение валентного состояния атома элемента пятой группы при переходе от пирамидальной конфигурации связей к плоской:

Соединение	NH_3	PH_3	AsH_3	$\text{HN}(\text{CH}_2)_2$	H_2NCHO	H_2NCN
Барьер инверсии, кДж/моль	24,8	72,7	134	75	1,6	3,0

Относительно невысокий барьер инверсии в NH_3 объясняет отсутствие оптической изомерии в аминопроизводных. Однако при переходе к этиленимину этот барьер резко увеличивается. Доказано, что этилениминопроизводные могут обладать оптической активностью.

Уменьшение барьера инверсии в формамиде и цианамиде свидетельствует о существенном взаимном влиянии аминогруппы и присоединенных групп. Обычно оно рассматривается как проявление сопряжения.

Чисто вращательные спектры комбинационного рассеяния

6.1. Теоретические основы метода

В связи с невозможностью исследовать неполярные молекулы микроволновым методом, а также существенными ограничениями этого метода при изучении симметричных вращателей, приобретает важное значение исследование спектров комбинационного рассеяния (КР). Для определения геометрической структуры средних и больших молекул необходимо точное измерение положения линий вращательных переходов, расстояние между которыми составляет десятки тысяч МГц (менее $0,5 \text{ см}^{-1}$). Поэтому изучение чисто вращательных спектров возможно только на приборах высокой разрешающей силы. Обычно используемые КР спектрометры имеют разрешение порядка тысяч МГц (нескольких см^{-1}). Однако специально разработанные методики позволяют повысить разрешение до десятков МГц ($\sim 0,001 \text{ см}^{-1}$). В этих случаях вращательные постоянные могут быть измерены с точностью до $\sim 0,5 \text{ МГц}$ ($\sim 2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$).

После открытия эффекта комбинационного рассеяния света (1928 г.) спектральная техника практически позволяла исследовать лишь двухатомные молекулы типа O_2 , N_2 и т. п. В 50-х годах прошлого века удалось получить разрешенные чисто вращательные спектры ряда симметричных молекул с числом атомов до 8–12 (Б. Стоичев). В настоящее время использование лазерной техники привело к новому этапу в развитии метода комбинационного рассеяния света для определения вращательных постоянных и геометрического строения молекул.

В этом разделе, а также в четвертой части рассматриваются наиболее важные моменты теории спектров комбинационного рассеяния молекул, так как общая теория изложена достаточно подробно в курсах физики и строения молекул. Основная часть рассеянного молекулами излучения сохраняет частоту падающего излучения и называется *рэлеевским* рассеянием. В то же время энергия падающего монохроматического излучения частично изменяется при рассеянии на молекулах, т. е. наблюдается *неупругое* рассеяние, что

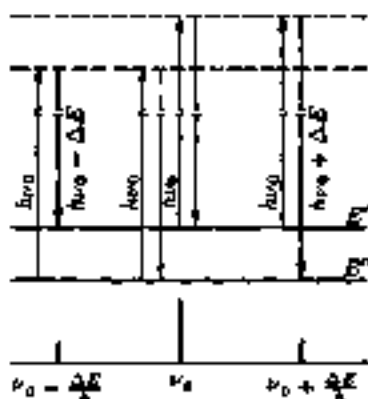


Рис. 6.1. Схема виртуальных переходов в спектрах комбинационного рассеяния двух уровней энергии E'' и E'

обусловлено изменением энергетического состояния рассеивающей молекулы. Если молекула переходит под воздействием излучения на более высокий энергетический уровень, то частота рассеянного излучения уменьшается. Эти переходы называются *стоксовыми* (рис. 6.1). И наоборот, частота рассеянного излучения увеличивается, если молекула переходит в более низкое энергетическое состояние. Такие переходы называются *антистоксовыми*. Поскольку вращательные уровни расположены на небольших (в шкале энергий) расстояниях, вероятности переходов в верхние и нижние состояния практически одинаковы (в отличие от колебательных спектров комбинационного рассеяния). Это определяется тем, что в соответствии с *большимандским* распределением при малой разности энергий между вращательными уровнями верхние состояния заселены в достаточной степени.

Поэтому чисто вращательный спектр КР представляет систему линий, расположенных симметрично относительно возбуждающей линии с симметричным распределением интенсивности этих линий.

При комбинационном рассеянии промежуточные возбужденные так называемые виртуальные состояния с энергией $h\nu_0 + E''$ или $h\nu_0 + E'$ не являются собственными состояниями молекулы. Если такие состояния собственные (например, возбужденное электронное состояние), то наблюдают явление *флуоресценции*.

Частоты вращательного перехода будут определяться разностью между частотой наблюдаемой линии ν , комбинационного рас-

сеяния и частотой релеевской линии рассеяния ν_0 . Эта разность частот $\Delta\nu_{0j}$ соответствует уравнению

$$\Delta\nu_{0j} = \frac{E_j - E_0}{h}, \quad (6.1)$$

где E_j — энергия возбужденного уровня; E_0 — энергия основного уровня. В общем случае для произвольного уровня i имеем

$$\Delta\nu_{ij} = \frac{E_j - E_i}{h}. \quad (6.2)$$

Вероятность перехода из состояния i в состояние j пропорциональна квадрату электрического дипольного момента перехода $|\langle \psi_i | \hat{\mu}_E | \psi_j \rangle|^2$, где $\hat{\mu}_E$ — оператор дипольного момента, индуцированного полем световой волны.

Если частота падающего излучения ν_0 меньше, чем частота самого низкого электронного перехода ν_e , то при комбинационном рассеянии можно учитывать только основное электронное состояние молекулы. Комбинационное рассеяние в хорошем приближении можно рассматривать на основе представлений о поляризуемости молекул, если $\nu_0 \gg \nu_v$ и $\nu_e - \nu_0 \gg \nu_v$ (ν_v — частота колебаний молекулы). Вектор индуцированного дипольного момента μ_E под влиянием слабого поля E в этом приближении выражается уравнением (см. гл. 3)

$$\mu_E = \alpha E. \quad (6.3)$$

В уравнении (6.3) α — величина *тензорная* и представляется квадратной симметричной матрицей для произвольной системы координат $x'y'z'$ в виде

$$\alpha = \begin{vmatrix} \alpha_{x'x'} & \alpha_{x'y'} & \alpha_{x'z'} \\ \alpha_{y'x'} & \alpha_{y'y'} & \alpha_{y'z'} \\ \alpha_{z'x'} & \alpha_{z'y'} & \alpha_{z'z'} \end{vmatrix}. \quad (6.4)$$

При этом $\alpha_{x'y'} = \alpha_{y'x'}$. Проекции индуцированного дипольного момента на оси x'_1 , y' и z' задаются следующими равенствами:

$$\left. \begin{aligned} \mu_{E_{x'}} &= \alpha_{x'x'} E_{x'} + \alpha_{x'y'} E_{y'} + \alpha_{x'z'} E_{z'} \\ \mu_{E_{y'}} &= \alpha_{y'x'} E_{x'} + \alpha_{y'y'} E_{y'} + \alpha_{y'z'} E_{z'} \\ \mu_{E_{z'}} &= \alpha_{z'x'} E_{x'} + \alpha_{z'y'} E_{y'} + \alpha_{z'z'} E_{z'} \end{aligned} \right\}. \quad (6.5)$$

Матрица α приводится к диагональному виду в системе главных осей эллипсоида полярности молекулы x, y, z :

$$\alpha = \begin{vmatrix} \alpha_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{zz} \end{vmatrix}. \quad (6.6)$$

Для молекул, обладающих хотя бы одной осью симметрии C_2 (точечные группы $C_{2v}, C_{2h}, D_2, D_{2h}$ и др.), оси эллипсоида полярности совпадают с главными осями моментов инерции. Кроме того, главные оси или совпадают с какой-то осью симметрии, или лежат в одной из плоскостей симметрии. Для сферических молекул (T_d, O_h) главные оси имеют произвольные, но взаимно перпендикулярные направления, пересекающиеся в центре масс (эллипсоид вырождается в сферу).

Матричный элемент электрического дипольного момента перехода связан с интегрированием в лабораторной системе координат X, Y, Z . Тензор полярности молекулы преобразуется при этом следующим образом.

Выражение индуцированного дипольного момента в лабораторной системе координат $\mu_{\epsilon} \chi y z$ получают с использованием ортогональной матрицы B :

$$B = \begin{vmatrix} \cos(Xx) & \cos(Xy) & \cos(Xz) \\ \cos(Yx) & \cos(Yy) & \cos(Yz) \\ \cos(Zx) & \cos(Zy) & \cos(Zz) \end{vmatrix}, \quad (6.7)$$

для которой $B^{-1} = B^T$ и $|B| = 1$. Введем обозначение $Q = X, Y, Z$ и $q = x, y, z$, тогда

$$\mu_{\epsilon} \chi y z = \mu_{\epsilon Q} = B(\mu_{\epsilon q}) = B(\alpha_q \epsilon_q) = B\alpha_q B^{-1} B\epsilon_q = \alpha_Q \epsilon_Q, \quad (6.8)$$

где $\epsilon_Q = B\epsilon_q = \begin{vmatrix} \epsilon_x \\ \epsilon_y \\ \epsilon_z \end{vmatrix}$; ϵ_q и ϵ_Q — векторы напряженности электрического поля в координатах $q = x, y, z$ и $Q = X, Y, Z$;

$$\alpha_Q = B\alpha_q B^{-1} = B \begin{vmatrix} \alpha_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{zz} \end{vmatrix} B^{-1}. \quad (6.9)$$

Проекция μ_{CQ} на оси лабораторной системы выражается уравнениями

$$\mu_{C X} = \alpha_{X X} \varepsilon_X + \alpha_{X Y} \varepsilon_Y + \alpha_{X Z} \varepsilon_Z = \sum_Q \alpha_{X Q} \varepsilon_Q \quad (6.10)$$

и т. д. При этом элементы матрицы α_{XQ} имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \alpha_{X Y} &= \alpha_{z x} \cos X z \cos Y z + \alpha_{y y} \cos X y \cos Y y + \alpha_{z z} \cos X z \cos Y z, \\ \alpha_{X X} &= \alpha_{z x} \cos^2 X z + \alpha_{y y} \cos^2 X y + \alpha_{z z} \cos^2 X z, \end{aligned} \quad (6.11)$$

или в обобщенной форме

$$\begin{aligned} \alpha_{X Q} &= \alpha_{Q X} = \alpha_{z z} \cos X z \cos Q z + \alpha_{y y} \cos X y \cos Q y + \alpha_{z z} \cos X z \cos Q z \\ &= \sum_q \alpha_{q 0} \cos X q \cos Q q. \end{aligned} \quad (6.12)$$

После проведенных преобразований можно записать выражения для проекции индуцированного дипольного момента на оси лабораторной системы координат:

$$\left. \begin{aligned} \mu_{C X} &= \sum_Q \varepsilon_Q \sum_q \alpha_{q X} \cos X q \cos Q q, \\ \mu_{C Y} &= \sum_Q \varepsilon_Q \sum_q \alpha_{q Y} \cos Y q \cos Q q, \\ \mu_{C Z} &= \sum_Q \varepsilon_Q \sum_q \alpha_{q Z} \cos Z q \cos Q q. \end{aligned} \right\} \quad (6.13)$$

Квадрат матричного элемента индуцированного дипольного момента перехода можно теперь получить как сумму квадратов проекций:

$$\left| \int \psi_i^* \hat{\mu}_C \psi_j d\tau \right|^2 = \sum_Q \left| \int \psi_i^* \hat{\mu}_{C Q} \psi_j d\tau \right|^2 \quad (6.14)$$

В приближении разделения колебательного (ψ_v) и вращательного (ψ_r) движений $\psi_i = \psi_{v_i} \psi_{r_i}$, а $\psi_j = \psi_{v_j} \psi_{r_j}$. Функции ψ_v зависят от нормальных координат, а ψ_r — только от углов, определяющих ориентацию молекулы в лабораторной системе координат. Операторами в уравнении (6.14) являются μ_{CQ} из (6.13). Величины ε_Q как постоянные выходят за знак интеграла, а получающиеся интегралы произведений типа $\int \psi_i^* \alpha_{q X} \cos X q \cos Q q \psi_j d\tau$ распадаются на два сомножителя:

$$\int \psi_i^* \alpha_{q X} \cos X q \cos Q q \psi_j d\tau = \int \psi_{v_i}^* \alpha_{q X} \psi_{v_j} d\tau_v \int \psi_{r_i}^* \cos X q \cos Q q \psi_{r_j} d\tau_r \quad (6.15)$$

Колебательные проекты отбора определяются первыми интегралом, а вращательные — вторым. Учитывая зависимость поляризуемости от $3N-6$ нормальных координат Q_i , представленных рядом

$$\alpha_{\mu\nu} = \alpha_{\mu\nu}^0 + \sum_i^{3N-6} \left(\frac{\partial \alpha_{\mu\nu}}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i + \dots, \quad (6.16)$$

первый интеграл в уравнении (6.15) можно переписать в форме

$$\int \psi_{\nu'}^* \alpha_{\mu\nu} \psi_{\nu} d\tau_{\nu} = \alpha_{\mu\nu}^0 \int \psi_{\nu'}^* \psi_{\nu} d\tau_{\nu} + \sum_i^{3N-6} \left(\frac{\partial \alpha_{\mu\nu}}{\partial Q_i} \right)_0 \int \psi_{\nu'}^* Q_i \psi_{\nu} d\tau_{\nu}. \quad (6.17)$$

Вследствие ортогональности функций ψ_{ν} для гармонического осциллятора первый член в уравнении (6.17) всегда равен нулю, кроме случая, когда $\nu' = \nu''$. Тогда этот член не дает вклада в интенсивность колебательных переходов, но определяет интенсивность вращательного спектра на колебательном уровне ν (в частности, когда $\nu = 0$). Второй член будет равен нулю всегда, кроме случая, когда хотя бы одно квантовое число n_i изменяется на единицу (т. е. $\Delta n_i = \pm 1$) и хотя бы одна производная $\left(\frac{\partial \alpha_{\mu\nu}}{\partial Q_i} \right)_0 \neq 0$.

Правила отбора во вращательном спектре комбинационного рассеяния определяются свойствами тензора поляризуемости и волновых функций ψ_{ν} , а также характером колебательного уровня молекулы. Важным следствием уравнений (6.15) и (6.17) является то, что комбинационное рассеяние не связано с наличием у молекулы собственного дипольного момента.

Для линейных молекул в невырожденном колебательном состоянии разрешены переходы с $\Delta J = 0$ (Q-ветвь) и $\Delta J = \pm 2$ (O- и S-ветви) (рис. 6.2). В чисто вращательном спектре КР-переходы для $\Delta J = 0$ соответствуют релеевской линии, а в случае $\Delta J = +|2|$ уравнение для частоты перехода из одного вращательного состояния в другое имеет следующий вид:

$$\boxed{|\Delta\nu| = \frac{1}{h} (E(J+2) - E(J)) = B(J+2)(J+3) - BJ(J+1) = 4B \left(J + \frac{3}{2} \right)}. \quad (6.18)$$

Обозначение $|\Delta\nu|$ вводится потому, что отсчет частот ведется от релеевской линии в сторону как больших, так и меньших частот.

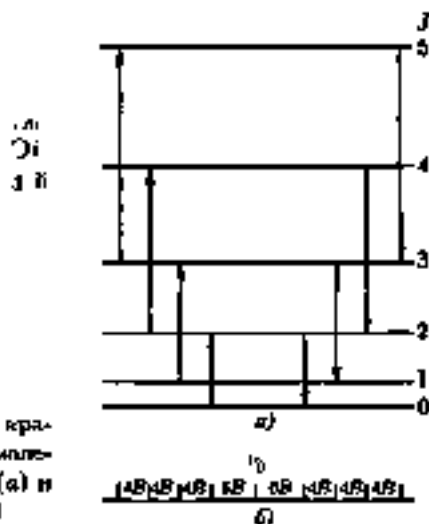


Рис. 6.2. Схема переходов между вращательными уровнями линейных молекул для правил отбора $\Delta J = \pm 2$ (а) и положенные линии в спектре КР (б)

Изменение $\Delta J = \pm 2$ в спектрах КР по сравнению с $\Delta J = \pm 1$ в спектрах поглощения обусловлено усреднением в уравнении (6.15) произведения двух косинусов [ср. с уравнением (5.33)].

Для модели жесткой линейной молекулы расстояние между линиями равно $4B$ (рис. 6.2), первая линия отстоит от ν_0 на расстоянии $6B$ ($|\Delta\nu|$ при $J = 0$).

При существенной нежесткости реальных молекул расстояние между линиями не остается постоянным, а постепенно уменьшается с ростом J .

В отличие от микроволновых спектров чисто вращательные спектры комбинационного рассеяния получают при больших значениях J (порядка нескольких десятков). Это приводит к необходимости учитывать поправки на центробежное растяжение, которое уменьшает вращательную постоянную на величину, пропорциональную квадрату полного момента количества движения, т. е. $J(J+1)$. С учетом центробежного растяжения для линейных молекул $B_{v,J} = B_v - D_v J(J+1)$ и при правиле отбора $\Delta J = 2$ имеем

$$|\Delta\nu| = (4B_v - 6D_v) \left(J + \frac{3}{2} \right) - 8D_v \left(J + \frac{3}{2} \right)^2 \quad (6.19)$$

Величина $D_v \ll B_v$. Таким образом, с увеличением J интервал между линиями уменьшается.

В чисто вращательном спектре комбинационного рассеяния линейных молекул симметрики $D_{\text{гол}}$, например для N_2 , H_2 , O_2 , CO_2 , CS_2 , $PO=CH$, $NaCl \cdot C \equiv N$, $HC \equiv C - C \equiv CH$ и т. п., наблюдается чередование интенсивности линий вплоть до исчезновения ряда линий. Это явление обусловлено свойствами симметрик вращательных волновых функций и симметрией волновой функции электронного состояния по отношению к инверсии координат всех частиц.

Вращательные волновые функции (или уровни) называются положительными и обозначаются знаком $+$ \rightarrow , если знак функции при инверсии системы координат не изменится. Если при этом знак волновой функции меняется, то такие функции (уровни) называются отрицательными $- \rightarrow$. У молекул симметрии $D_{\text{гол}}$ имеется центр симметрии и к указанным свойствам волновых функций добавляется свойство перестановочной симметрии. Если при перестановке одинаковых ядер знак волновой функции не изменяется, то такая функция является симметричной и ее обозначают символом s . Антисимметричные волновые функции a при перестановке одинаковых ядер меняют знак. Переходы между уровнями s и a запрещены. Статистические веса симметричных s и антисимметричных a уровней различны и определяются спином и статистикой ядер.

Если спины ядер равны нулю (возможно исключение для ядра в центре симметрии), то антисимметричные уровни отсутствуют. Так, для электронных состояний ${}^1\Sigma_g^+$ (см. часть пятую) молекул CO_2 , CS_2 отсутствуют линии с нечетными J , а для молекул типа O_2 в электронном состоянии ${}^3\Sigma_g^-$ отсутствуют уровни с четными J . Таким образом, во вращательных спектрах комбинационного рассеяния молекул CO_2 , CS_2 и O_2 расстояние между линиями увеличено вдвое, т. е. до $8B$, из-за чередования линий (рис. 6.3). Однако расстояние между первыми линиями (от релеевской) различное. Для CO_2 и CS_2 оно равно $12B$, а для O_2 — $20B$.

Если в молекуле симметрии $D_{\text{гол}}$ имеются пары ядер со спином $I \neq 0$, то присутствуют все вращательные уровни, но с различными статистическими весами. Так, соотношение чередующихся интенсивностей линий в спектре ${}^{14}N_2$ равно 2 : 1, в спектре ${}^{13}C_2^{14}N_2$ — 3 : 1, в спектре ${}^{12}C_2^{14}N_2$ — 3 : 1, в спектре ${}^{12}C_2^{15}N_2$ — 2 : 1.

Для симметричных волчков правилами отбора разрешены переходы при $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ и $\Delta K = 0, \pm 2$.

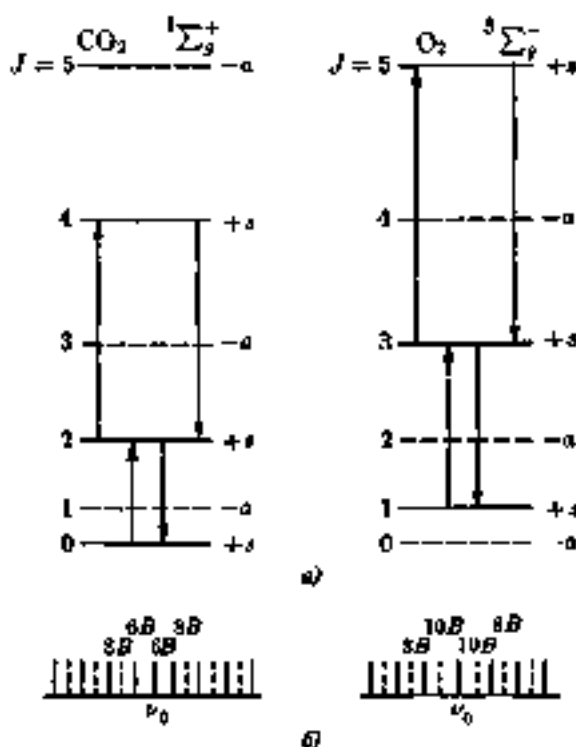


Рис. 6.3. Система уровней вращательной энергии для молекул симметрии $D_{\infty h}$ с различными вращательными состояниями: ${}^1\Sigma_g^+$ для CO_2 и ${}^3\Sigma_g^-$ для O_2 (а) и положение линий в спектре КР (б):

штриховыми линиями показаны отсутствующие уровни и линии в спектре комбинационного рассеяния

Для сферического валечка ($\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \alpha_{zz}$) поляризуемость не изменяется при вращении молекулы. Поэтому у молекул типа SF_6 , CH_4 или CCl_4 и т. п. нет чисто вращательного спектра комбинационного рассеяния.

Спектры молекул типа асимметричного валечка имеют сложную структуру. В ряде изученных молекул этого типа спектры подобны спектрам молекул типа симметричного валечка, что и используется при решении обратной задачи.

6.2. Методика эксперимента вращательной спектроскопии КР

Рассеянный свет составляет очень малую долю от падающего ($\sim 10^{-7}$). Поэтому до появления лазеров для получения спектров КР высокого разрешения основное внимание было уделено созданию интенсивных источников света на основе дуговой ртутной лампы. При этом добивались максимальной концентрации света, рассеянного исследуемым веществом. Для анализа рассеянного излучения использовались светосильные спектрографы высокой разрешающей силы.

Схема упрощенной экспериментальной установки для изучения спектров КР дана на рис. 6.4. Дуговые ртутные лампы расположены вокруг цилиндрической газовой кюветы с исследуемым веществом и образуют своего рода «оптическую печь». Для увеличения светового потока, направляемого в спектрограф, внутри газовой кюветы смонтированы возмущенные сферические зеркала. Объем кюветы составляет несколько литров, диаметр — несколько сантиметров (например, около 5 см). В специальных исследованиях объем кюветы увеличивали до 100 л. Газ в кювете находится при давлении $\sim 10^5$ Па.

С помощью конденсирующих линз рассеянный свет направляется на щель спектрографа с вогнутой или плоской дифракционной решеткой. Регистрация спектра производится на фотоматрику. Экспозиция составляет от 1 до 20–30 ч.

Обычно для возбуждения спектра КР используется линия ртути $\lambda = 435,8$ нм. Ее полуширина равна $\sim 0,2$ см^{-1} , что и определяет в основном разрешение спектра ($\sim 0,3$ – $0,4$ см^{-1}).

На основе этой техники были получены структурные данные приблизительно для сорока молекул, в том числе для молекул этана, этилена, бензола, бутадиена, бутатриена, циклопропана и т. д.

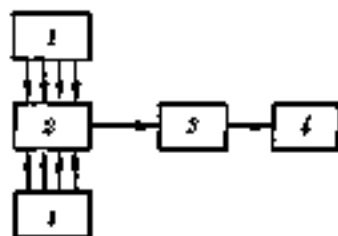


Рис. 6.4. Блок-схема спектрометра КР:

1 — осветитель; 2 — кювета; 3 — монохроматор; 4 — приемник

Описанная методика получения чисто вращательных спектров КР имеет два существенных ограничения.

1. Недостаточное разрешение не позволяет проводить исследования сложных молекул или молекул, имеющих большие моменты инерции, а следовательно, малые значения вращательных постоянных. Так, даже в относительно простой молекуле SCSe разность $\Delta\nu$ для соседних линий равна $0,1 \text{ см}^{-1}$, что значительно меньше достигаемого разрешения $0,3\text{--}0,4 \text{ см}^{-1}$.

2. Значительное количество вещества, необходимое для проведения исследования в больших объемах и при высоких давлениях. Поскольку для решения структурной задачи приходится использовать изотопозамещенные, это создает значительные трудности.

Появление в 60-х годах лазерных источников возбуждения можно назвать революцией в спектроскопии КР. Для лазерного излучения характерны высокая интенсивность, малая ширина и малая расходимость пучка, практически полная его поляризация. Может быть достигнута ширина линии возбуждения $\sim 0,001 \text{ см}^{-1}$. Эффективный объем исследуемого вещества уменьшается до долей см^3 вместо нескольких литров. Фотоэлектрическая регистрация спектров КР позволяет резко увеличить чувствительность. Современная техника колебательной спектроскопии КР подробно рассматривается в гл. 12.

6.3. Определение геометрии молекул

При решении обратной задачи обычно находят r_0 -структуру. Чтобы определить B_0 для линейных молекул и молекул типа симметричного валенка строят график зависимости $|\Delta\nu|/(J + \frac{3}{2})$ от $(J + \frac{3}{2})^2$. Согласно уравнению (6.19) пересечение прямой с осью ординат дает разность $4B_0 - 6D_0$, которая практически равна $4B_0$, а тангенс угла наклона $8D_0$. В соответствии с уравнениями для момента инерции $I_0 = \frac{h}{8\pi^2 B_0} = \mu r_0^2$ при известной μ легко вычисляют r_0 для двухатомных молекул, а также для линейных трехатомных молекул типа CO_2 , CS_2 и др. Так, для ряда изученных молекул получены следующие данные:

	N_2	ND	D_2	F_2	N_2	$\text{CO}_2(\text{C-O})$	$\text{CS}_2(\text{C-S})$
$B_0, \text{см}^{-1}$	59,539 ₂	41,667 ₈	20,910 ₄	0,832 ₀	1,9997 ₃	0,390 ₄	0,1091 ₀
$r_0, 10^{-1} \text{ нм}$	0,7510 ₅	0,7497 ₃	0,7482 ₀	1,418	1,1000 ₆	1,182	1,554 ₅

При исследовании структуры молекулы ацетилена изучались два вида молекул: C_2H_2 и C_2D_2 . Предполагая равенство длин связей $C\equiv C$ и $C-H$ (D) в обеих молекулах, они были найдены из двух значений ν_0 для этих молекул равными соответственно $1,207 \cdot 10^{-1}$ и $1,061 \cdot 10^{-1}$ нм. Таким же образом проводилось определение геометрических параметров для молекул бензола C_6H_6 , этилена $CH_2=CH_2$, циклопропана C_3H_6 , аллена $H_2C=C=CH_2$, диэтилена $HC\equiv C-C\equiv CH$, бутатриена $H_2C=C=C=CH_2$ и т. д.

Одним из важных стереохимических результатов явилось установление укорочения связи $C=C$ в аллене ($1,308 \cdot 10^{-1}$ нм) и центральной связи $C=C$ в бутатриене ($1,284 \cdot 10^{-1}$ нм) по сравнению со связью $C=C$ в этилене ($1,339 \cdot 10^{-1}$ нм). Однако при исследовании структуры более сложных молекул только дейтеропроизводных оказывается недостаточно для полного определения параметров. Поэтому приходится принимать часть параметров известными и не варьировать их. Так, в молекуле дициана C_2N_2 в предположении, что $r(C\equiv N) = 1,157 \cdot 10^{-1}$ нм, найдена длина связи $r(C-C) = 1,380 \cdot 10^{-1}$ нм.

Метод газовой электронографии

7.1. Основные этапы развития газовой электронографии

Метод газовой электронографии разработан в 1930 г. в Германии Г. Марком и Р. Вирлем. Они сконструировали первый электронограф для исследования строения простых молекул и провели исследование нескольких десятков соединений. Полученные результаты позволили сделать ряд важных стереохимических выводов.

Методика газовой электронографии первого этапа развития (до 50-х годов XX в.) основывалась на визуальной оценке интенсивности рассеянных электронов. При расшифровке электронограмм использовалось упрощенное уравнение рассеяния электронов только на ядрах атомов жестких молекул. Эта методика позволяла определять лишь ограниченное число геометрических параметров с относительно невысокой точностью: для связей $(0,02-0,03) \cdot 10^{-1}$ см, а для валентных углов — 2–4 град. Однако большое число исследованных молекул, особенно Л. О. Броквесс, уже позволило на основании полученных данных установить важные закономерности в геометрии молекул.

Последующее совершенствование экспериментальной техники и развитие теории как прямой, так и обратной задачи метода газовой электронографии существенно повысило точность определения геометрических параметров молекул и расширило возможности метода при исследовании относительно сложных молекул. Принципиальным изменением в газовой электронографии был переход в 50-х годах на сектор-микрофотометрическую методику. Использование вращающегося перед фотопластинкой сектора уменьшило резкое затухание плавной интенсивности рассеяния, что позволило микрофотометрировать электронограммы. Без использования сектора происходит столь резкое затухание интенсивности рассеяния (на несколько порядков от центра рассеяния до периферии фотопластинки), что невозможно правильно оценить интенсивность, измеряя плотность почернения электронограмм микрофотометрированием.

Одновременно с введением сектор-микрофотометрической методики в газовой электронографии начали применять более точную теорию рассеяния электронов на молекулах, которая учитывает функцию электронности вероятности распределения пар атомов в молекуле. При этом молекула рассматривается в виде модели, в которой свободные сфериче-

ски симметричные атомы находятся на расстояниях, соответствующих реальной молекуле. Такая модель не учитывает реального распределения электронной плотности в молекуле. Однако, поскольку рассеяние падающих электронов в основном происходит на ядрах атомов и невалентных электронных оболочках атомов, такая модель молекулы хорошо соответствует электронографическому эксперименту. Небольшие отклонения наблюдаются лишь в области малых углов рассеяния, интенсивность в которой практически не измеряется. Лишь в специально поставленных экспериментах по исследованию молекул, например H_2 , H_2O , CH_4 , NH_3 , выявлены эффекты химических связей, т. е. изменения в дифракционной картине, вызванные изменением в распределении электронов в молекуле по сравнению с ее моделью как системы атомов.

В газовой электрографии успешно используются приближения малых колебаний атомов в молекуле. В особых случаях, например внутреннего вращения или деформационных колебаний низкой частоты, в уравнениях интенсивности молекулярного рассеяния вводятся параметры соответствующих потенциалов.

Возможности современной газовой электрографии при уточнении определяемых параметров методом наименьших квадратов существенно расширились с применением ЭВМ большого быстродействия.

Таким образом, прямая задача метода газовой электрографии рассматривает рассеяние на молекуле как систему атомов. Поэтому название материала начинается с задачи рассеяния электронов атомами.

7.2. Рассеяние электронов атомами

Постановка задачи. Считают, что при рассеянии электронов атомом поток падающих электронов на большом расстоянии от атома описывается плоской волной. Вся задача рассматривается как стационарная, т. е. вне зависимости от времени, поскольку в экспериментах по рассеянию используются стационарные потоки электронов, и дифракционная картина не изменяется во времени.

Для свободного электрона, движущегося вдоль оси z , уравнение Шредингера не содержит члена $V(z)$ (потенциальной энергии). Поэтому стационарное уравнение Шредингера

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (7.1)$$

переходит в уравнение

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = E\psi, \quad (7.2)$$

где $\hbar = h/2\pi$ (h — постоянная Планка); m — масса покоя электрона; E — полная энергия электрона.

Учитывая соотношение де Бройля

$$\lambda = h/mv, \quad (7.3)$$

получим выражение для волнового вектора k

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{mv}{\hbar} = \frac{p}{\hbar}, \quad (7.4)$$

где λ — длина волны электронов; v — скорость электронов; p — импульс электрона (положительное значение k соответствует $p > 0$, т. е. движению электронов в сторону положительных величин x).

Для свободного электрона полная энергия электрона равна его кинетической энергии:

$$E = \frac{mv^2}{2} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (7.5)$$

Тогда уравнение (7.1) имеет решение в виде

$$\psi = e^{ikx}. \quad (7.6)$$

Уравнение (7.6) описывает плоскую волну, распространяющуюся вдоль оси x .

Результат взаимодействия падающего электрона и атома всегда наблюдается в точке, удаленной от атома на расстояние, которое значительно больше, чем размер атома. Поэтому в теории атомного рассеяния ищут асимптотическое решение, т. е. решение задачи рассеяния для больших расстояний r рассеянного электрона от ядра атома, на которых отсутствует какое-либо взаимодействие атома и рассеянного электрона (рис. 7.1).

Если рассеянный электрон только изменил направление движения и не изменил своей кинетической энергии (при этом, естественно, и атом также сохранил состояние до рассеяния), то процесс рассеяния произошел упруго (*упругое рассеяние*). *Неупругое рассеяние* возникает при изменении энергии как рассеянного электрона, так и

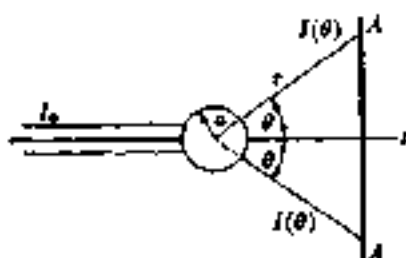


Рис. 7.1. Схема рассеяния электронов атомом:

радиус окружности $r_0 = a$ соответствует $V(r) = 0$ ($a \ll r$); AA' — плоскость регистрации рассеянных электронов; I_0 — интенсивность падающего потока; $i(\theta)$ — интенсивность рассеянного потока электронов

рассеивающего атома. При рассеянии пучка электронов на атомах имеются два вида рассеяния. Однако наиболее важной составляющей для структурных исследований является упругое рассеяние электронов, которое обеспечивает постоянство длины волны рассеиваемых электронов. Неупругое рассеяние электронов дает меньший вклад при используемых высоких ускоряющих напряжениях 40–60 кВ.

7.2.1. Упругое рассеяние электронов атомами

Поскольку при упругом рассеянии энергетическое состояние атома не изменяется и сохраняется кинетическая энергия электрона $p^2/2m$, вся задача о столкновении электрона с атомом сводится к рассмотрению состояния лишь падающего и рассеянного электрона.

Полное решение задачи. Исходят из того, что изолированный атом обладает сферической симметрией электростатического потенциала, т. е. $V(r) = V(r)$ (r — вектор, направленный от ядра атома до точки рассеяния). Практически всегда рассматривается рассеяние на большом числе атомов. В случае отсутствия сферической симметрии электронной плотности индивидуального атома усреднение по ориентации атомов в пространстве приводит к эффективной сферической симметрии потенциала атома.

Состояние рассеиваемого электрона описывается стационарным уравнением Шредингера:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(r) + V(r)\psi(r) = E\psi(r), \quad (7.7)$$

где $\psi(r)$ — волновая функция электрона в точке r , ∇^2 — оператор Лапласа; E — полная энергия рассеянного электрона, равная при $|r| \rightarrow \infty$ кинетической энергии (см. уравнение (7.6)).

В полярных координатах r, θ, φ решение уравнения (7.7) зависит от φ в связи с цилиндрической симметрией картины рассеяния (см. рис. 7.1). Оператор Лапласа в данном случае представляет сумму операторов по r и θ , т. е. $\nabla^2 = \nabla_r^2 + \frac{1}{r^2} \nabla_\theta^2$. Учитывая зависимость потенциала атома только от r , решение уравнения (7.7) можно выразить через произведение решений радиального и углового уравнений Шредингера, т. е. $\psi(r) = R_{kl}(r) Y_l(\theta)$, где k — абсолютное значение волнового вектора; l — соответствует моменту количества движения рассеиваемого электрона.

Функции $Y_l(\theta)$ и $R_{kl}(r)$ удовлетворяют уравнениям, возникающим в результате разделения переменных в равенстве (7.7).

$$\left[\frac{1}{\sin \theta} \cdot \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d}{d\theta} \right) + l(l+1) \right] Y_l(\theta) = 0$$

$$\left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + k^2 - \frac{2m}{\hbar^2} V(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R_{kl}(r) = 0$$

Величины $l(l+1)$ являются собственными значениями функций $Y_l(\theta)$, которые сводятся к полиномам Лежандра $P_l(\cos \theta)$. Второе уравнение при $V(r) = 0$ приводится к уравнению Бесселя, решения которого выражаются через сферические функции Бесселя $j_l(kr)$ и Неймана $n_l(kr)$:

$$j_l(kr) = j_l(x) = (-1)^l (x)^l \left(\frac{d}{x dx} \right)^l \frac{\sin x}{x}$$

и

$$n_l(kr) = n_l(x) = (-1)^{l+1} (x)^l \left(\frac{d}{x dx} \right)^l \frac{\cos x}{x}$$

Из условия рассеяния следует, что при $kr \rightarrow \infty$ асимптотические решения имеют вид

$$j_l^{\pm}(kr) \approx \frac{1}{kr} \sin \left(kr - \frac{l\pi}{2} \right)$$

и

$$n_l^{\pm}(kr) \approx \frac{1}{kr} \cos \left(kr - \frac{l\pi}{2} \right).$$

Для радиальной волновой функции при $V(r) \neq 0$ и $r \rightarrow \infty$ асимптотическое выражение содержит фазу рассеяния δ_l :

$$R_{kl}^{\pm}(r) \approx \frac{1}{kr} \sin \left(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l \right).$$

Полное решение уравнения (7.7) является бесконечным рядом по l для данного k :

$$\psi_k(r, \theta) = \sum_l C_l R_{kl}(r) Y_l(\theta), \quad (7.8)$$

где C_l — коэффициенты разложения в ряд.

Асимптотическое выражение для ψ принимает вид

и

$$\psi_k^a(r, \theta) = \sum_l \frac{C_l}{kr} \sin \left(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l \right) P_l(\cos \theta).$$

С другой стороны, волновая функция рассеянных электронов на больших расстояниях от центра рассеяния может быть представлена как расходящаяся сферическая волна:

$$\psi^a(r, \theta) = f(\theta) \frac{e^{ikr}}{r}, \quad (7.9)$$

где $f(\theta)$ — амплитуда рассеяной сферической волны.

В отличие от плоской волны полная амплитуда этой волны обратно пропорциональна r .

Наиболее общее решение задачи рассеяния включает также плюскую волну (условие излучения по Зоммерфельду), т. е.

$$\psi^a \approx e^{ikr} + \frac{f(\theta)}{r} e^{ikr}. \quad (7.10)$$

В связи с тем, что падающий пучок электронов узкий, практически исключается интерференция падающего и рассеянного пучков. Уравнение для ψ^a позволяет получить выражение для $f(\theta)$:

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(e^{2i\delta_l} - 1) P_l(\cos \theta). \quad (7.11)$$

Уравнение (7.11) впервые выведено Г. Фоксом и Й. Хольцмарком (1927 г.). Оно показывает, что $f(\theta)$ — комплексная величина. Для удобства расчетов $f(\theta)$ представляют в виде

$$f(\theta) = |f(\theta)| e^{i\eta(\theta)}, \quad (7.12)$$

где $|f(\theta)|$ — модуль; $\eta(\theta)$ — фаза амплитуды рассеяния $f(\theta)$.

Основные трудности расчетов $f(\theta)$ состоят в вычислении b_1 из радиального дифференциального уравнения для $R_{k_1}(r)$. Естественно, что для $V(r) = 0$ имеет место $b_1 = 0$, т. е. тогда ψ есть плоская волна в сферических координатах.

Несмотря на то, что уравнение (7.11) было предложено относительно давно, его стали использовать в полной мере лишь с конца 60-х годов XX в. благодаря возможностям быстродействующих ЭВМ. В настоящее время имеются таблицы величин $f(\theta)$ и $\eta(\theta)$ почти для всех элементов периодической системы. Расчеты $f(\theta)$ и $\eta(\theta)$ выполнены на основе аналитических выражений статических потенциалов Хартри — Фока для нейтральных атомов с порядковыми номерами Z от 2 до 18. Для более тяжелых элементов использованы численные таблицы релятивистских хартри-фок-слейтеровских потенциалов.

Первое борновское приближение. При малых b_1 разложение в ряд Тейлора по b_1 приводит к первому борновскому приближению для $f(\theta)$ (b_1 мало при малом $V(r)$ по сравнению с $E = \frac{h^2 k^2}{2m}$):

$$f^B(\theta) = f^B(s) = \frac{2\pi e^2}{k^2} \cdot \frac{Z - F(s)}{s^2} = \frac{2}{a_0 s^2} [Z - F(s)], \quad (7.13)$$

где Z — порядковый номер элемента; $F(s)$ — атомный форм-фактор для рентгеновского излучения; $a_0 = \frac{h^2}{m e^2}$ — боровский радиус (e — заряд электрона); s — новый аргумент, связанный с углом рассеяния θ следующим уравнением:

$$s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}. \quad (7.14)$$

Слагаемые уравнения (7.13) соответствуют рассеянию на ядре и электронной оболочке атома. Функция $f^B(s)$ — действительная функция и для легких атомов дает хорошее приближение. Ранее это уравнение широко использовалось в газовой электрографии и сохранило до сих пор значение как относительно простое явное выражение $f(\theta)$ через Z , λ и θ или, что несколько даже удобнее, через Z и s .

Для относительно легких атомов при больших s функция $F(s)$ быстро уменьшается. Поэтому определяющим становится слагаемое ядерного рассеяния:

$$f_n^B(s) = \frac{2\pi e^2}{k^2} \cdot \frac{Z}{s^2} = \frac{2Z}{a_0 s^2} \quad (7.15)$$

Из выражения (7.15) следует, что амплитуда рассеяния электрона на электроне $f_e^1 = -\frac{2m\epsilon^2}{\hbar^2 q^2} = -\frac{2}{4\pi a_0^3 r}$. Следовательно, $F(s)$ в уравнении (7.13) есть отношение $f_e^B(s)$ (борновской амплитуды рассеяния электронов на электронной оболочке атомов) к f_e^1 . Это поясняет широко используемый термин для $F(s)$ — атомный форм-фактор как фактор, зависящий от распределения электронов в атоме.

Более наглядным является следующий вывод уравнения амплитуды рассеяния в борновском приближении. Уравнение Шредингера переписан в форме

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + E \right) \psi = V(r)\psi = \frac{\hbar^2}{2m} (\nabla^2 + k^2) \psi.$$

Введя $U(r) = \frac{2m}{\hbar^2} V(r)$, имеем неоднородное дифференциальное уравнение

$$(\nabla^2 + k^2) \psi(r) = U(r)\psi(r),$$

решение которого можно получить в интегральной форме с использованием функции Грина $G(r, r')$:

$$\psi(r) = \int G(r, r') U(r') \psi(r') dr'.$$

Функция Грина удовлетворяет уравнению

$$(\nabla^2 + k^2) G(r, r') = \delta(r - r')$$

и для оператора $\nabla^2 + k^2$ выражается расходящимися сферическими волнами

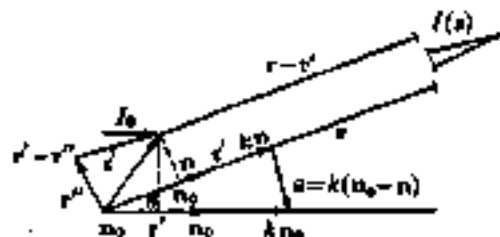
$$G(r, r') = G(r - r') = -\frac{1}{4\pi} \cdot \frac{e^{i|k|r - r'|}}{|r - r'|}.$$

Для условий рассеяния $|r| \gg |r'|$ (рис. 7.2). В знаменателе функции Грина можно принять $|r - r'| \approx r$. Однако в показателе экспоненты, который определяет фазу волны, следует принять, что $|r - r'| \approx r - nr'$, где n — единичный вектор вдоль r ; nr' — проекция r' на r . Это равенство связано с тем, что два вектора: n и $r - r'$ практически параллельны.

Переходя к асимптотическим условиям, имеем

$$G(r, r') = -\frac{e^{i|k|r}}{4\pi r} e^{-i|k|r'}.$$

Рис. 7.2. Рассеяние потенциалом атома в точке, определенной вектором r'



Для волновой функции $\psi(r)$ получаем

$$\psi^s(x) = -\frac{e^{ikr}}{4\pi r} \int e^{-ikr'} U(r') \psi(r') dr'.$$

Из уравнения (7.9) следует, что

$$f(\theta) = -\frac{1}{4\pi} \int e^{-ikr'} U(r') \psi(r') dr'.$$

Приближение Борна состоит в том, что принимаем равенство

$$\psi(r') = \exp(ikn_0 r'),$$

которое основано на предположении о малом значении потенциала рассеяния по сравнению с энергией падающих электронов.

Тогда амплитуда рассеяния в борновском приближении

$$f^B(\theta) = -\frac{1}{4\pi} \int e^{ik(n_0 - n)r'} U(r') dr'.$$

Для равнобедренного треугольника, построенного на единичных векторах n_0 и n , имеем $|n_0 - n| = 2 \sin \theta/2$ (рис. 7.2); введем новый вектор $b = k(n_0 - n)$, для которого из уравнения (7.14)

$$|b| = 2k \sin \theta/2 = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta/2.$$

С использованием вектора b получаем

$$f^B(s) = -\frac{1}{4\pi} \int U(r') e^{ib \cdot r'} dr'.$$

Если элемент объема dr' задать в форме $(r')^2 dr' \sin \alpha d\alpha d\beta$, где α — угол между векторами b и r' , а β — азимутальный угол, то

$$f^B(s) = -\frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\beta \int_0^\pi \int_0^\infty U(r') e^{ib \cdot r'} \cos \alpha (r')^2 \sin \alpha d\alpha dr'.$$

Проведем интегрирование по β и по α , сделав замену переменных $kr' \cos \alpha = x$,

$$\begin{aligned} \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\beta \int_0^\pi e^{ikr' \cos \alpha} \sin \alpha d\alpha &= -\frac{1}{2} \int_{-kr'}^{kr'} e^{ix} dx \\ &= \frac{e^{ix}}{2ix} \Big|_{-kr'}^{kr'} = \frac{\sin kr'}{kr'}. \end{aligned}$$

В результате находим, что

$$f^B(s) = - \int_0^\infty U(r')(r')^2 \frac{\sin sr'}{r'} dr'.$$

Убеждаемся, что $f^B(s)$ — действительная величина.

Введем кулоновский потенциал взаимодействия падающих электронов и ядра атома $V_{\text{я}} = -Ze^2/r'$. Тогда, умножив и разделив на s , имеем

$$f_{\text{я}}^B(s) = \frac{2m}{\hbar^2} \cdot \frac{Ze^2}{s^2} \int_0^\infty \sin sr' d(kr') = \frac{2m}{\hbar^2} \cdot \frac{Ze^2}{s^2} \int_0^\infty \sin y dy.$$

В такой форме интеграл дает неопределенность. Реально потенциал атома $V(r)$ спадает быстрее, чем по кулоновскому закону. Используем следующий прием.

$$\int_0^\infty \sin y dy = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \int_0^\infty e^{-\alpha y} \sin y dy = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{1}{\alpha^2 + 1} = 1.$$

Следовательно, для рассеяния на ядре атома получаем

$$f^B(s) = \frac{2m}{\hbar^2} \cdot \frac{Ze^2}{s^2} = \frac{2Z}{s^2 s^2}.$$

Для потенциала электронной оболочки в точке r' запишем

$$V_{\text{эл}}(r') = \int \frac{e^2 \rho(r'')}{|r' - r''|} dr''.$$

где $\rho(r'')$ — электронная плотность в точке r'' .

Подстановка $V_{\text{эл}}(r'')$ в $f^B(s)$ дает

$$f_{\text{эл}}^B(s) = -\frac{2m}{\hbar^2} \cdot \frac{e^2}{4\pi} \iint \frac{\rho(r'')}{|r' - r''|} e^{i(sr')} ds' dr''.$$

Используя соотношение Вейера

$$\int \frac{e^{i(sr')}}{|r' - r''|} dr' = \frac{4\pi}{s^2} e^{i(sr'')},$$

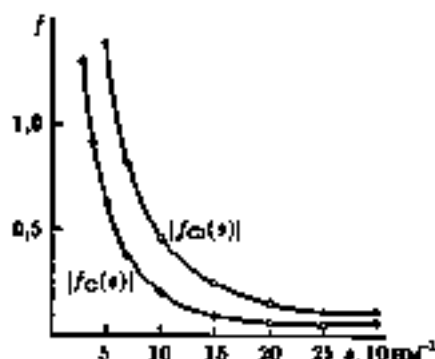


Рис. 7.3. Зависимость амплитуды упругого атомного рассеяния электронов от z

приходим к уравнению

$$f_{\text{ат}}^B(z) = -\frac{2\pi e^2}{N^2 a_0^2} \int \rho(r'') e^{i(zr'')} dr'' = -\frac{2F(z)}{a_0^2 z^2},$$

где $F(z) = 4\pi \int_0^\infty \rho(r'') \frac{\sin zr''}{zr''} (r'')^2 dr''$ — фурье-фактор.

Полная амплитуда рассеяния электронов на атоме в борновском приближении имеет вид

$$f_{\text{ат}}^B(z) = \frac{Z}{a_0^2 z^2} [Z - F(z)].$$

Комплексная амплитуда рассеяния может быть также записана как функция аргумента z

$$f(z) = |f(z)| e^{i\varphi(z)}.$$

Функция $|f(z)|$ резко уменьшается с увеличением z (рис. 7.3).

Интенсивность рассеяния электронов атомами пропорциональна произведению $\psi\psi^*$ (ψ^* комплексно-сопряженная функция). Следовательно, используя уравнения (7.9), (7.12) и (7.14), получим

$$I(z) = I_0 \psi\psi^* = \frac{I_0}{z^2} |f(z)|^2, \quad (7.16)$$

где I_0 — интенсивность падающего пучка электронов.

В борновском приближении интенсивность упруго рассеянных электронов выражается уравнением

$$I_{\text{упр}}^B(z) = \frac{I_0}{z^2} \cdot \frac{4[Z - F(z)]^2}{a_0^4 z^4}. \quad (7.17)$$

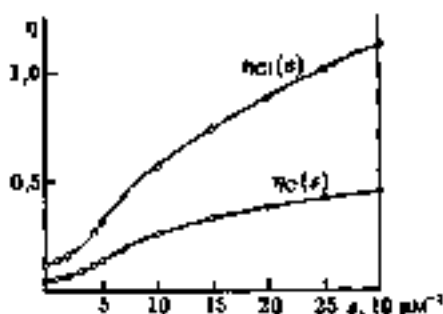


Рис. 7.4. Зависимость фазы упругого атомного рассеяния от s .

Из (7.16) и (7.17) следует очень резкое уменьшение интенсивности атомного рассеяния с увеличением угла рассеяния. Обычно наблюдаемые углы рассеяния соответствуют изменению s от 2,0 до 30,0, если λ выражается в единицах 10^{-1} нм.

Функция $\eta(s)$ возрастает с увеличением s . Для атомов с большим Z это возрастание особенно быстрое (рис. 7.4). Разность фаз рассеяния i -того и j -того атомов $\Delta\eta_{ij}(s)$ для относительно легких атомов практически линейно зависит от s :

$$\Delta\eta_{ij}(s) \approx \delta_{ij}s. \quad (7.18)$$

Эта величина используется в молекулярном рассеянии электронов.

7.2.2. Неупругое рассеяние электронов атомами

Борновское приближение полезно в том отношении, что позволяет вывести уравнение для суммарной интенсивности упругого и неупругого рассеяния. При этом делается предположение о возможности возбуждения электронов со всех уровней атома. Чтобы такое предположение было оправдано, необходимо использовать пучки электронов высокой энергии (40–60 кэВ). Для электронов с $\lambda \approx (0,05-0,06) \cdot 10^{-1}$ нм и для атомов с не очень большими порядковыми номерами ($Z < 50$) борновское приближение дает достаточно хорошее выражение полной интенсивности рассеяния электронов. Вычитая из полной интенсивности рассеяния интенсивность упругого рассеяния (7.17), получают искомого интенсивность неупругого рассеяния:

$$I_{\text{неуп}}^{\text{н}}(s) = I_{\text{полн}}^{\text{н}}(s) - I_{\text{уп}}^{\text{н}}(s) = \frac{4f_0}{r^2 \sin^4 \theta} S(s).$$

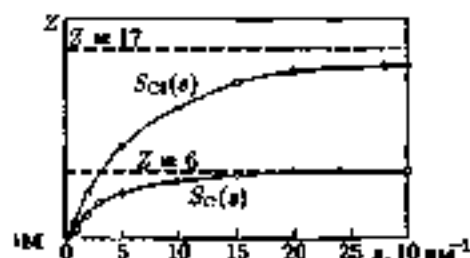


Рис. 7.5. Функция неупругого рассеяния $S(s)$

где $S(s)$ — функция неупругого рассеяния, которая рассчитывается для волновой функции атома $\psi_0(r_1, r_2, r_3, \dots, r_Z)$ (r_1, \dots, r_Z — радиус-векторы электронов атома).

При суммировании для пары электронов i и j функция $S(s)$ может быть записана в форме

$$S(s) = \sum_{i=1}^Z \sum_{j=1}^Z \int |\psi_0|^2 \frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}} dr_1 \dots dr_Z - F^2(s).$$

При увеличении s функции $F(s)$ и $\frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}}$ стремятся к нулю, если $i \neq j$. Однако при $i = j$ имеем $r_{ij} \equiv 0$ и в пределе функция $\frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}} = 1$. Поэтому для больших значений s второе слагаемое становится равным нулю, а первое слагаемое — сумма интегралов для $i = j$ — приближается к Z (рис. 7.5), т. е. $\lim_{s \rightarrow \infty} S(s) = Z$. Для функции $S(s)$ рассчитаны таблицы. В общем, $I_{\text{неуп}}(S)$ — резко затухающая функция.

7.2.3. Полная интенсивность атомного рассеяния

Выражение для полной интенсивности атомного рассеяния включает два слагаемых: интенсивность упругого рассеяния и неупругого рассеяния. Если используется точное выражение для $I_{\text{неуп}}$, то имеем

$$I_{\text{ат}}^I(s) = \frac{I_0}{r^2} \left\{ |f(s)|^2 + \frac{4S(s)}{\alpha_0^2 s^4} \right\}. \quad (7.19)$$

В борновском приближении получаем

$$I_{\text{ат}}^B(s) = \frac{I_0}{r^2} \frac{4}{\alpha_0^2 s^4} \left[(Z - F(s))^2 + S(s) \right]. \quad (7.20)$$

При больших ϵ имеем простую зависимость от Z и ϵ :

$$I_{\text{эп}}^B \approx \frac{I_0}{r^2} \cdot \frac{4}{a_0^2 \epsilon^4} (Z^2 + Z). \quad (7.21)$$

7.3. Рассеяние электронов молекулами

Исходя из модели молекулы как системы сферически симметричных атомов, расположенных на расстояниях, соответствующих равновесным межатомным расстояниям реальной молекулы, можно получить в первом (классическом) приближении уравнение для интенсивности рассеяния электронов молекулами. Такая модель позволяет избежать решения уравнения Шредингера для системы падающий электрон и молекула, как это приходится делать при атомном рассеянии. Кроме того, в теории молекулярного рассеяния рассматриваемая модель не учитывает неупругое молекулярное рассеяние.

7.3.1. Молекулярная составляющая интенсивности рассеяния

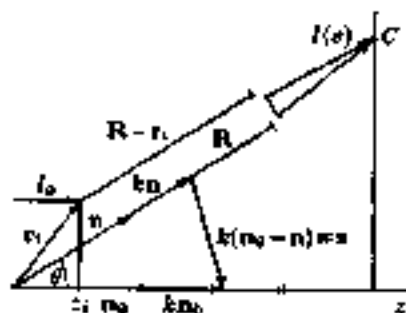
Зададим в молекуле радиус-векторы атомов r_i (рис. 7.6). Тогда расходящуюся сферическую волну для рассеянного электрона в наблюдаемой точке экрана C на расстоянии R ($|R| \gg |r_i|$) от начала координат можно записать в виде

$$\psi_i = f_i(\theta) \frac{e^{ik|R-r_i|}}{|R-r_i|} e^{ikz_i}, \quad (7.22)$$

где $f_i(\theta)$ — амплитуда рассеяния i -того атома под углом θ ; $|R-r_i|$ — расстояние от i -того атома до точки C ; z_i — проекция r_i на ось z , которая совпадает с направлением нерассеянного пучка электронов.

Фактор e^{ikz_i} учитывает разность фаз между фронтом плоской волны в начале координат и в точке r_i . Векторы R и $R-r_i$ практически параллельны. Поэтому уравнение (7.22) может быть преобразовано таким же образом, как при рассеянии на атоме (см. разд. 7.2). Так как $|R| \gg |r_i|$, то в знаменателе заменим $|R-r_i|$ на $|R| = R$. Фаза волны вдоль вектора $R-r_i$ практически равна фазе волны

Рис. 7.6. Схема рассеяния электронов i -тым атомом в молекуле



вдоль вектора R в точках r_i и (r_i, n) соответственно, где n — единичный вектор вдоль R . Поэтому

$$e^{ik|R-r_i|} \simeq e^{ik[R-(r_i, n)]} = e^{ikR} e^{-ik(r_i, n)}.$$

Используя n_0 — единичный вектор вдоль z , выразим проекцию z_i в виде скалярного произведения $e^{ikz_i} = e^{ikr_i(n_0, n)}$. Тогда уравнение (7.22) переписывается в форме

$$\psi_i = f_i(\theta) \frac{e^{ikR}}{R} e^{ikr_i(n_0, n)}.$$

Введем вектор $z = k(n_0 - n)$ (рис. 7.6). Окончательно имеем

$$\psi_i = f_i(z) \frac{e^{ikR}}{R} e^{iz \cdot r_i}. \quad (7.23)$$

В соответствии с принципом суперпозиции волн для молекулы имеем

$$\psi_{\text{мол}} = \sum_i \psi_i = \frac{e^{ikR}}{R} \sum_i f_i(z) e^{iz \cdot r_i}. \quad (7.24)$$

Для интенсивности рассеяния электронов на молекуле получаем

$$I^{\text{ср}} = I_0 \psi_{\text{мол}} \psi_{\text{мол}}^* = I_0 \frac{1}{R^2} \sum_i \sum_j f_i(z) f_j^*(z) e^{iz \cdot (r_i - r_j)}, \quad (7.25)$$

где $I^{\text{ср}}$ — интенсивность электронов, рассеянных ориентированными в пространстве молекулами; $r_{ij} = r_i - r_j$.

Однако условия эксперимента в газовой электрографии таковы, что электронный пучок пересекает струю пара, в которой молекулы ориентированы произвольно. Поэтому выражение (7.25) необходимо усреднить по соответствующим углам в полярной системе координат между векторами \mathbf{z} и \mathbf{r}_{ij} . Такое усреднение приводит к уравнению (см. на стр. 152)

$$I_{\epsilon}(s) = \frac{I_0}{R^2} \sum_{i,j} f_i(s) f_j^*(s) \frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}}. \quad (7.26)$$

Дальнейшее усреднение по изменению межъядерных расстояний r_{ij} с плотностью вероятности $P_{ij}(r)$ дает наиболее общее выражение для интенсивности молекулярного рассеяния:

$$I(s) = \frac{I_0}{R^2} \sum_{i,j} f_i(s) f_j^*(s) \int_0^{\infty} P_{ij}(r) \frac{\sin sr}{sr} dr.$$

При $i = j$ получаем слагаемое атомного упругого рассеяния

$$I_{\text{ат}}^{\text{уп}}(s) = \frac{I_0}{R^2} \sum_i |f_i(s)|^2.$$

Учитывая неупругое атомное рассеяние, полную интенсивность можно представить суммой двух слагаемых $I_{\text{ат}}(s)$ и $I_{\text{мол}}(s)$:

$$I(s) = I_{\text{ат}}(s) + I_{\text{мол}}(s) = I_{\text{полн}}(s). \quad (7.27)$$

При этом

$$I_{\text{мол}}(s) = \frac{I_0}{R^2} \sum_{i \neq j} f_i(s) f_j^*(s) \int_0^{\infty} P_{ij}(r) \frac{\sin sr}{sr} dr, \quad (7.28)$$

где $I_{\text{мол}}(s)$ — молекулярная составляющая интенсивности рассеяния.

Суммирование по i и j в выражении $\sum_{i \neq j} f_i(s) f_j^*(s)$ с учетом уравнения (7.12) приводит к

$$\sum_{i \neq j} |f_i(s)| |f_j(s)| \cos(\eta_i(s) - \eta_j(s)).$$

Более удобной характеристикой молекулярного рассеяния является функция приведенной молекулярной составляющей $M(s)$, умноженная на s :

$$sM(s) = s \frac{I_{\text{мол}}(s)}{I_{\text{ат}}(s)} = \frac{I_0}{I_{\text{ат}} R^2} \sum_{i \neq j} |f_i(s)| |f_j(s)| \cos(\eta_i(s) - \eta_j(s)) \int_0^{\infty} \frac{P_{ij}(r)}{r} \sin sr \, dr \quad (7.29)$$

Функция $sM(s)$, по существу, представляет собой сумму затухающих синусоид, в чем мы убедимся несколько ниже. Деление на $I_{\text{ат}}(s)$ уменьшает затухание $M(s)$ по сравнению с $I_{\text{мол}}(s)$. Явное выражение для $sM(s)$ получается при проведении интегрирования в правой части уравнения (7.29) для явного вида $P_{ij}(r)$.

Функция $P_{ij}(r)$ является частной функцией плотности вероятности для пары атомов i и j , т. е. интегралом от полной функции вероятности по изменениям всех n межъядерных расстояний, кроме r_{ij} -того:

$$P_{ij}(r) = \int \dots \int_{r_{n-1}} P(r_1, \dots, r_n) dr_1, \dots, dr_n.$$

Методы расчета $P(r_1, \dots, r_n)$ и, следовательно, $P_{ij}(r)$ основаны на рассмотрении малых колебаний в гармоническом или ангармоническом приближении.

7.3.2. Преобразование Фурье в газовой электрографии

При относительно больших значениях s (практически при $s > 5 \cdot 10 \text{ нм}^{-1}$) рассеяние обусловлено в основном полем ядер и выполняется борновское приближение. Для молекул с $Z_i \approx Z_j$, используя уравнения (7.7) и (7.21), получаем

$$\frac{I_0 |f_i(s)| |f_j(s)| \cos(\eta_i(s) - \eta_j(s))}{I_{\text{ат}} R^2} \approx \frac{Z_i Z_j}{\sum_k (Z_k^2 + Z_k)} = C_{ij}. \quad (7.30)$$

Поэтому можно рассмотреть уравнение (7.29) в форме

$$sM_C(s) = \sum_{i \neq j} C_{ij} \int_0^{\infty} \frac{P_{ij}(r)}{r} \sin sr \, dr = \int_0^{\infty} \frac{\sum_{i \neq j} C_{ij} P_{ij}(r)}{r} \sin sr \, dr. \quad (7.31)$$

Используя свойства синус-преобразования Фурье

$$f(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} F(u) \sin ux \, du \quad \text{и} \quad F(u) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} f(x) \sin ux \, dx,$$

получаем

$$\sum_{ij} C_{ij} \frac{F_{ij}(r)}{r} = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} s M_C(s) \sin sr \, ds. \quad (7.32)$$

Функция $D(r) = \sum_{ij} C_{ij} \frac{F_{ij}(r)}{r}$ называется функцией радиального распределения и может быть вычислена, если известна функция $sM_C(s)$. При рассеянии на реальных молекулах получают экспериментальную кривую $sM(s)$ в ограниченном интервале величин s : $s_{\min} - s_{\max}$. Однако даже в области s_{\min} коэффициент перед интегралом в уравнении (7.29) зависит от s . Поэтому для уменьшения влияния этих факторов экспериментальную кривую $sM_C(s)$ составляют из двух отрезков кривых. В области s от 0 до s_{\min} рассчитывают теоретическую кривую $sM_C(s)$ для лучшей модели молекулы (по согласованию эксперимента и теории). В экспериментальную кривую $sM^{\text{реп}}(s)$ вносят поправку на рассеяние электронной оболочкой атомов:

$$sM_C^{\text{реп}}(s) = sM^{\text{реп}}(s) - \Delta sM(s),$$

где $\Delta sM(s) = sM^{\text{теор}}(s) - sM_C^{\text{теор}}(s)$.

В связи с тем, что экспериментально не реализуется верхний предел интегрирования в уравнении (7.32), т. е. имеет место обрыв кривой $sM_C^{\text{реп}}(s)$, для уменьшения эффекта обрыва вводят затухающую функцию $\exp(-bs^2)$ и вычисляют экспериментальную кривую радиального распределения:

$$\begin{aligned} f^{\text{реп}}(r) &= \frac{2}{\pi} \int_0^{s_{\min}} s M_C^{\text{реп}}(s) e^{-bs^2} \sin sr \, ds \\ &+ \frac{2}{\pi} \int_{s_{\min}}^{s_{\max}} s M_C^{\text{реп}}(s) e^{-bs^2} \sin sr \, ds. \end{aligned} \quad (7.33a)$$

Соответствующая ей теоретическая кривая радиального распределения рассчитывается по уравнению

$$\begin{aligned} f^{\text{теор}}(r) &= \frac{2}{\pi} \int_0^{s_{\min}} s M_C^{\text{теор}}(s) e^{-bs^2} \sin sr \, ds \\ &= \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} s M_C^{\text{теор}}(s) e^{-bs^2} \sin sr \, ds. \end{aligned} \quad (7.33b)$$

Величину b оценивают из соотношения $e^{-b^2/\lambda_{max}} = 0,1$. Введение функции $\exp(-b^2)$ несколько ушвряет пики на кривой $f(r)$, но практически не смещает их.

7.3.3. Двухатомные молекулы

Для двухатомных молекул достаточно хорошо разработаны методы расчета $P_{ij}(r) = P(r)$. Функцию $P(r)$ получают усреднением функций $P_v(r)$ по всем колебательным уровням, характеризуемым квантовым числом v :

$$P(r) = \sum_v P_v(r) \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right) / \sum_v \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right), \quad (7.34)$$

где $P_v(r) = |\psi_v(r)|^2$, $\psi_v(r)$ — волновая функция для состояния с квантовым числом v ; E_v — колебательная энергия; k — постоянная Больцмана; T — термодинамическая температура.

Для гармонических колебаний имеем

$$E_v = h\nu \left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (7.35a)$$

и

$$\psi_v(r) = (2^v v! \sqrt{\pi})^{-1/2} H_v(r) \exp\left[-\frac{4\pi^2 \mu \nu}{h} (r - r_e)^2\right], \quad (7.35b)$$

где $H_v(r)$ — полином Эрмита; r_e — равновесное межъядерное расстояние; μ — приведенная масса; ν — частота колебаний.

Суммирование в уравнении (7.34) для гармонического осциллятора приводит к относительно простому выражению $P(r)$ в виде гауссовой функции:

$$P(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} l_h} e^{-\frac{(r-r_e)^2}{2l_h^2}}, \quad (7.36)$$

где l_h — амплитуда колебаний двухатомных молекул, характеризующая полуширину гауссова пика; индекс h соответствует гармоническому приближению.

Величина l_h^2 называется среднеквадратичной амплитудой и выражается уравнением

$$l_h^2 = \langle (r - r_e)^2 \rangle = \frac{h}{8\pi^2 \mu \nu} \operatorname{cth} \frac{h\nu}{2kT}. \quad (7.37)$$

6 Физические методы исследования в химии

Таким образом, функция плотности распределения ядер двухатомной молекулы в гармоническом приближении определяется величинами r_e , μ , ν и T . При $T \rightarrow 0$ $\sigma \frac{h\nu}{2kT}$ стремится к единице и $\lim_{T \rightarrow 0} I_A^2 = \frac{1}{2\pi^2\nu^2}$. В то же время, при повышении T среднеквадратичная амплитуда также увеличивается. При $kT > h\nu$ или при $T > \omega$, где $\omega = \nu/c$ — волновое число, c — скорость света, в относительно хорошем приближении из (7.37) следует, что

$$\left\{ \frac{I_A^2(T_1)}{I_A^2(T_2)} \approx \frac{T_1}{T_2} \right\} \quad (7.38)$$

Для сравнительно жестких молекул (O_2 , N_2 и т. п.) условие $T > \omega$ соответствует $T > 1000$ К, для менее жестких молекул (Na_2 , K_2 , Rb_2 и т. п.) даже комнатная температура удовлетворяет этому условию.

Важным следствием из уравнения (7.37) являются также соотношения для среднеквадратичных амплитуд колебаний разных молекул

При низких температурах, когда $\sigma \frac{h\nu}{2kT} \approx 1$, для молекул 1 и 2 имеем

$$\frac{I_A^2(1)}{I_A^2(2)} = \frac{\mu_2 \nu_2}{\mu_1 \nu_1} = \frac{k_2 \nu_1}{\nu_2 k_1} = \sqrt{\frac{k_2 \mu_2}{k_1 \mu_1}}, \quad (7.39)$$

где k_1 и k_2 — силовые постоянные ($k = 4\pi^2\nu^2\mu$).

Для более высоких температур получаем

$$\frac{I_A^2(1)}{I_A^2(2)} = \frac{k_2}{k_1}. \quad (7.40)$$

Уравнения (7.39) и (7.40) показывают, что отношение амплитуд колебаний I_A относительно мало различается даже для существенно разных молекул:

	N_2	O_2	S_2	CO	CS	Cl_2	I_2
$I_A \cdot 10^{-1}$ нм	0,0319	0,0365	0,0393	0,0337	0,0389	0,0441	0,0510
$r_e \cdot 10^{-1}$ нм	1,0976	1,2074	1,827	1,128	1,5349	1,982	2,667

Эти результаты интересны и важны с точки зрения экспериментальных исследований, так как значения I_A малы по сравнению с наблюдаемыми r_e , а ошибки определения довольно высоки (3–10%).

Уравнения (7.29) для $\epsilon M(s)$ и (7.36) для $P(r)$ позволяют получить явное выражение для $\epsilon M(s)$ двухатомной молекулы в гармоническом приближении.

Если коэффициент перед интегралом в уравнении (7.29) обозначить через

$$g_{12} = \frac{2|f_1(s)||f_2(s)|\cos(\eta_1(s) - \eta_2(s))}{|f_1(s)|^2 + |f_2(s)|^2 + \frac{g(S_1(s)+S_2(s))}{2\epsilon^2}},$$

то можно переписать

$$\epsilon M(s) = \frac{g_{12}}{\sqrt{2\pi}i_b} \int_0^{\infty} \exp\left[-\frac{(r-r_0)^2}{2r_0^2}\right] \frac{\sin sr}{r} dr.$$

Отрабатываясь двумя членами в разложении $1/r$ и вводя $x = r - r_0$, получим

$$\begin{aligned} \frac{\sin sr}{r} &\approx \left(\frac{1}{r_0} - \frac{x}{r_0^2}\right) \sin s(r_0 + x) \\ &= \left(\frac{1}{r_0} - \frac{x}{r_0^2}\right) (\sin sr_0 \cos sx + \cos sr_0 \sin sx). \end{aligned}$$

Рассмотрим отдельно четыре интеграла в соответствии с членами слагаемых под интегралом уравнения для $\epsilon M(s)$. При этом следует заметить, что нижний предел интегрирования можно принять равным минус бесконечности, так как в приближении малых колебаний $i_b \ll r_0$ и $P(0) = 0$. Тогда два интеграла тождественно равны нулю:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-\frac{x^2}{2r_0^2}} \cos sx dx = 0 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{2r_0^2}} \sin sx dx.$$

Два других интеграла будем анализировать отдельно. Используя для косинус-преобразования Фурье гауссовой функции уравнение

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{2}} \cos xt dx = e^{-\frac{t^2}{2}} \quad (7.41)$$

и пренебрегая $\pm = x/i_b$ и $t = st_0$, найдем

$$\frac{g_{12}}{i_b \sqrt{2\pi}} \frac{\sin sr_0}{r_0} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{2r_0^2}} \cos sx dx = \frac{g_{12}}{r_0} e^{-\frac{s^2 r_0^2}{2}} \sin sr_0.$$

Последний интеграл берется по частям $udu = d(uv) - vdu$, где $uv = -\frac{g_{12}}{r_0^2} e^{-\frac{x^2}{2r_0^2}} \sin \pi x$ и $-vdu = \frac{g_{12}^2}{r_0^2} e^{-\frac{x^2}{2r_0^2}} \cos \pi x dx$,

$$\begin{aligned} & \frac{-g_{12}}{l_k \sqrt{2\pi}} \frac{\cos \pi r_0}{r_0^2} \int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-\frac{x^2}{2r_0^2}} \sin \pi x dx = \\ & = -\frac{g_{12}}{l_k \sqrt{2\pi}} \cdot \frac{\cos \pi r_0}{r_0^2} \left[-l_0^2 \sin \pi x e^{-\frac{x^2}{2r_0^2}} \Big|_{-\infty}^{+\infty} \right] + \frac{g_{12}^2}{r_0^2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{2r_0^2}} \cos \pi x dx. \end{aligned}$$

Первое слагаемое тождественно равно нулю. Повторно используя уравнение (7.41), получаем

$$-\frac{g_{12}}{l_k \sqrt{2\pi}} \cdot \frac{\cos \pi r_0}{r_0^2} \int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-\frac{x^2}{2r_0^2}} \sin \pi x dx = -\frac{g_{12}}{r_0^2} \frac{g_{12}^2}{l_k^2} e^{-\frac{r_0^2}{2}} \cos \pi r_0.$$

Окончательно имеем

$$yM(s) = g_{12}(s) \frac{e^{-\frac{s^2 r_0^2}{2}}}{r_0} \left(\sin \pi r_0 - \frac{g_{12}^2}{r_0} \cos \pi r_0 \right). \quad (7.42)$$

Поскольку $\frac{g_{12}^2}{r_0} \ll 1$, можно принять $\frac{g_{12}^2}{r_0} \approx \sin \frac{g_{12}^2}{r_0}$ и $\cos \frac{g_{12}^2}{r_0} \approx 1$. Тогда

$$yM(s) = g_{12}(s) \frac{e^{-\frac{s^2 r_0^2}{2}}}{r_0} \sin s \left(r_0 - \frac{l_k^2}{r_0} \right). \quad (7.43)$$

Величина $r_0 - \frac{l_k^2}{r_0}$ оказывается равной среднему значению межъядерного расстояния для плотности вероятности $\frac{P(r)}{r}$, т. е.

$$r_0(1) = \frac{\int_0^{\infty} \frac{P(r)}{r} r dr}{\int_0^{\infty} \frac{P(r)}{r} dr} = \frac{1}{\int_0^{\infty} \frac{P(r)}{r} dr}.$$

В числителе использовано условие нормировки $\int_0^{\infty} P(r) dr = 1$. Для проведения интегрирования в знаменателе перейдем к переменной $x = r - r_0$ и разложим в ряд множитель $1/r$, игнорируя в нем три членами. Тогда имеем

$$\int_0^{\infty} \frac{P(r)}{r} dr = \frac{1}{l_k \sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{1}{r_0} - \frac{x}{r_0^2} + \frac{x^2}{r_0^3} \right) e^{-\frac{x^2}{2r_0^2}} dx = \frac{1}{r_0} + \frac{l_k^2}{r_0^3}.$$

Окончательно получаем

$$r_0(1) = \frac{1}{\frac{1}{r_0} + \frac{l_k^2}{r_0^3}} \approx r_0 - \frac{l_k^2}{r_0} = r_0.$$

где индекс g — от англ. gravity — сила тяжести; (1) — степень аргумента r в знаменателе выходящей плотности вероятности $\frac{f(r)}{r}$, равная единице. Часто используется также обозначение $r_g(1) = r_g$. Тогда уравнение для $sM(s)$ можно переписать в форме

$$sM(s) = g_{12} e^{-\frac{s^2 a^2}{2}} \cdot \frac{\sin s r_g}{r_g}. \quad (7.44)$$

Для ангармонического приближения колебаний двухатомной молекулы плотность распределения может быть задана уравнением

$$P_a(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} l_a} e^{-\frac{\pi i c r_a^2}{2 l_a^2}} \left(1 + \sum_n c_n (r - r_c)^n \right).$$

Коэффициенты c_n зависят от температуры и от параметров потенциальной функции для ангармонического осциллятора. В связи с малой асимметрией функции плотности распределения $P_a(r)$ обычно ограничиваются малым числом членов полинома.

Для ангармонического осциллятора общее выражение для $sM(s)$ изменяется лишь незначительно за счет сдвига фазы синусоиды:

$$sM(s) = g_{12}(s) \frac{e^{-\frac{s^2 l^2}{2}}}{r_g} \sin s(r_g - \kappa s^2). \quad (7.45)$$

Величина l практически равна l_a . Новый физический смысл приобрела r_g :

$$r_g = r_g(1) = r_g - \frac{l^2}{r_g}, \quad (7.46)$$

где r_g — среднее межъядерное расстояние, т. е.

$$r_g = r_g(0) = \int_0^{\infty} r P_a(r) dr / \int_0^{\infty} P_a(r) dr.$$

Если использовать потенциальную функцию ангармонического осциллятора в виде уравнения (5.31) и условие стационарности состояния молекулы $\left(\frac{\partial V}{\partial r}\right) = 0$, то можно относительно просто найти выражение (5.35):

$$r_g = r_x + \frac{3}{2} a l^2. \quad (7.47)$$

Функция $P_n(r)$, полученная на основе потенциальной функции Морзе $V(x) = D[1 - \exp(-ax)]^2$, дает для r_0 такое же уравнение. Изменение фазы синусоид обусловлено величиной m , равной $a^2 l^2 / 6$. Так как l^2 очень малое число, то в ряде случаев удовлетворительным приближением является $m = 0$.

7.3.4. Кривые радиального распределения

Явное выражение функции $sM_C(s)$ на основании уравнения (7.33б) и (7.44) позволяет провести интегрирование и получить уравнение для кривой радиального распределения

$$f(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} s M_C(s) e^{-bs^2} \sin sr \, ds = \frac{2C_{12}}{\pi r_0} \int_0^{\infty} e^{-\frac{2b+l^2}{2} s^2} \sin sr_0 \sin sr \, ds.$$

Представляя произведения синусов как разность косинусов

$$\sin sr_0 \sin sr = \frac{1}{2} \cos s(r - r_0) - \frac{1}{2} \cos s(r + r_0)$$

и используя уравнение для косинус-преобразования Фурье гауссовой функции (7.41) при $x = s(2b + l^2)^{1/2}$ и $t = \frac{r - r_0}{(2b + l^2)^{1/2}}$, получим

$$\begin{aligned} f(r) &= \frac{C_{12}}{\pi r_0} \int_0^{\infty} e^{-\frac{2b+l^2}{2} s^2} \cos s(r - r_0) \, ds - \frac{C_{12}}{\pi r_0} \int_0^{\infty} e^{-\frac{2b+l^2}{2} s^2} \cos s(r + r_0) \, ds \\ &= \frac{C_{12}}{r_0 \sqrt{2\pi} \sqrt{2b + l^2}} \left\{ \exp \left[-\frac{(r - r_0)^2}{2(2b + l^2)} \right] + \exp \left[-\frac{(r + r_0)^2}{2(2b + l^2)} \right] \right\}. \end{aligned}$$

Второй интеграл дает экспоненту с аргументом $(r + r_0)^2$, который делает ее практически равной нулю, поскольку $r_0 \gg \sqrt{2b + l^2}$. Поэтому с достаточной точностью

$$f(r) = \frac{C_{12}}{r_0 \sqrt{2\pi} \sqrt{2b + l^2}} e^{-\frac{(r - r_0)^2}{2(2b + l^2)}}. \quad (7.48)$$

Таким образом, кривая радиального распределения $f(r)$ есть гауссов пик, который определяется положением при $r = r_0$ и полушириной $\sqrt{2b + l^2}$. Если разность фаз атомных амплитуд мала и пропорциональна s согласно уравнению (7.18), то $\cos \Delta \eta_{12}(s) \approx 1 - \frac{\Delta \eta_{12}^2}{2}$, что в свою очередь может быть представлено как $\exp \left[-\frac{\Delta \eta_{12}^2}{2} \right]$. Поэтому увеличение разности в порядковых номерах атомов приводит к уширению пика кривой $f(r)$ и даже к расщеплению такого пика на два.

7.3.5. Многоатомные молекулы

В многоатомной молекуле из N атомов общее число межъядерных расстояний равно $N(N-1)/2$. Наличие у молекулы элементов симметрии приводит к появлению эквивалентных расстояний, так что число параметров, подлежащих определению, бывает существенно меньше.

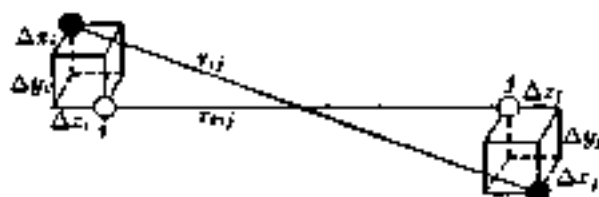


Рис. 7.7. Мгновенное межъядерное расстояние r_{ij} в системе координат, которая связана с линией, соединяющей равновесные положения ядер (ось z)

Наиболее удобной системой координат для представления какого-либо межъядерного расстояния r_{ij} является такая система, для которой ось z , например, соединяет равновесные положения ядер i и j , в оси x и y расположены соответственно в перпендикулярной плоскости (рис. 7.7). В этой системе координат мгновенное межъядерное расстояние выражается уравнением

$$r_{ij} = [(r_{eij} + \Delta z_{ij})^2 + \Delta x_{ij}^2 + \Delta y_{ij}^2]^{1/2}, \quad (7.49)$$

где r_{eij} — равновесное межъядерное расстояние; $\Delta z_{ij} = \Delta z_i - \Delta z_j$; $\Delta x_{ij} = \Delta x_i - \Delta x_j$ и $\Delta y_{ij} = \Delta y_i - \Delta y_j$; $\Delta z_{i(j)}$, $\Delta x_{i(j)}$, $\Delta y_{i(j)}$ — изменения в координатах i -того и j -того атома.

Рассматривая молекулы с малыми колебаниями атомов, можно r_{ij} представить рядом

$$r_{ij} = r_{eij} + \Delta z_{ij} + \frac{\Delta x_{ij}^2 + \Delta y_{ij}^2}{2r_{eij}} + \dots$$

Усреднение по всем измерениям r_{ij} при данной температуре дает

$$\langle r_{ij} \rangle = r_{eij} + \langle \Delta z_{ij} \rangle_T + \frac{\langle \Delta x_{ij}^2 \rangle_T + \langle \Delta y_{ij}^2 \rangle_T}{2r_{eij}} + \dots \quad (7.50)$$

Величины $\langle \Delta x_{ij}^2 \rangle_T$ и $\langle \Delta y_{ij}^2 \rangle_T$, называемые перпендикулярными среднеквадратичными амплитудами колебаний, обусловлены гармоническими составляющими потенциальной функции колебаний ядер. Среднеквадратичная амплитуда колебаний пар атомов $i - j$ в первом приближении равна среднеквадратичной проекции $r_{ij} = r_{oij}$ на ось z :

$$\begin{aligned} \langle (r_{ij} - r_{oij})^2 \rangle_T &= \langle (\Delta x_{ij}^2)_T + O(\langle \Delta z \Delta x^2 \rangle_T, \langle \Delta z \Delta y^2 \rangle_T, \dots) \rangle_T \\ &\approx \langle \Delta x_{ij}^2 \rangle_T = I_{ij}^2. \end{aligned} \quad (7.51)$$

Частная функция плотности распределения пары атомов для малых колебаний многоатомных молекул достаточно удовлетворительно описывается суммой асимметричной функции, как и для двухатомных молекул. Поэтому в случае многоатомной молекулы молекулярная составляющая интенсивности рассеяния является суммой термов для каждого межъядерного расстояния в соответствии с функцией для двухатомных молекул:

$$sM(s) = \sum_{i \neq j} g_{ij}(s) \frac{\exp\left[-\frac{s^2 I_{ij}^2}{2}\right]}{r_{oij}} \sin s(r_{oij} - \kappa_{ij} s^2), \quad (7.52)$$

где

$$g_{ij}(s) = \frac{f_i(s) f_j(s) \cos(\eta_{ij}(s)) - \eta_{ij}(s)}{\sum_k^N \left[|f_k(s)|^2 + \frac{4S_k(s)}{s^2} \right]}. \quad (7.53)$$

Явное выражение для кривой радиального распределения при $\kappa_{ij} = 0$ и при $g_{ij} = C_{ij}$ согласно уравнению (7.30) имеет вид суммы гауссовых пиков:

$$f(r) = \frac{1}{\sum_k (Z_k^2 + Z_k)} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j \exp\left[-\frac{(r - r_{oij})^2}{2I_{ij}^2 + l_{ij}^2}\right]}{r_{oij} \sqrt{2\pi} \sqrt{2I_{ij}^2 + l_{ij}^2}}. \quad (7.54)$$

Динамические параметры I_{ij}^2 , равные $\langle \Delta x_{ij}^2 \rangle_T$, а также перпендикулярные среднеквадратичные амплитуды колебаний $\langle \Delta x_{ij}^2 \rangle_T$ и $\langle \Delta y_{ij}^2 \rangle_T$ в виде поправки

$$K_{ij} = \frac{\langle \Delta x_{ij}^2 \rangle_T + \langle \Delta y_{ij}^2 \rangle_T}{2r_{oij}} \quad (7.55)$$

могут быть вычислены из данных по силовому полю молекул для заданной температуры. Такая возможность определяется линейными преобразованиями, связывающими изменения декартовых координат атомов с нормальными:

$$\Delta x_i = \sum_{l=1}^{3N} a_{il} Q_l, \quad (7.56)$$

где Δx_i — изменение обобщенной декартовой координаты в произвольной системе осей; a_{il} — коэффициенты, определяющие форму колебаний в декартовой системе координат, Q_l — нормальная координата.

Расчет величин χ_{ij} проводится на основе анализа нормальных колебаний для заданной геометрической конфигурации и силового поля молекулы.

В многоатомных молекулах так же, как и в двухатомных, наблюдаются относительно малые изменения амплитуд колебаний для связей между атомами различных элементов, а также и для связанных пар атомов (табл. 7.1), что можно считать общей закономерностью. Найдена практически линейная зависимость величин I_{ij} от r_{ij} на примере пар атомов CH, CC, XH ($X = \text{B}, \text{N}, \text{O}, \text{F}, \text{Al}, \text{Si}, \text{P}, \text{Cl}, \text{In}$).

Таблица 7.1. Межъядерные расстояния и амплитуды колебаний для некоторых многоатомных молекул

XY_n	$r(X-Y),$ 10^{-1} нм	$i(X-Y),$ 10^{-1} нм	$r(Y-Y),$ 10^{-1} нм	$i(Y-Y),$ 10^{-1} нм	T, К
OCl_2	1,767(2)**	0,049(2)	2,898(2)	0,070(1)	293
$\text{B}(\text{CH}_3)_3$	1,576(3)	0,054(3)	2,722(6)	0,076(6)	293
PCl_3	2,039(1)	0,050(1)	3,130(30)	0,083(2)	300

* $X = \text{B}; Y = \text{C}$.

** В скобках указаны ошибки эксперимента.

В молекулах ароматических или конденсированных полициклических систем, а также в линейных молекулах с жесткой системой связей (например, в ацилиловых, нитрильных группах и др.) величины I_{ij} изменяются в относительно малом интервале значений: до $0,1 \cdot 10^{-1}$ нм. В то же время, наличие крутильных колебаний и

внутреннего вращения или низких частот деформационных колебаний приводит к увеличению амплитуд колебаний пар атомов до $(0,15-0,25) \cdot 10^{-1}$ нм.

В случае внутреннего вращения может оказаться недостаточным приближение малых колебаний. Тогда используют классическую функцию распределения для терма функции $sM(s)$, обусловленного внутренним вращением:

$$sM_{ij}(s) = g_{ij}(s) \int_0^{2\pi} e^{-\frac{1}{2}i\varphi^2} \cdot e^{-I_{ij}^2(\varphi)\frac{s^2}{2}} \cdot \frac{\sin s r_{ij}(\varphi)}{r_{ij}(\varphi)} d\varphi, \quad (7.57)$$

где $V(\varphi)$ — потенциал внутреннего вращения; φ — угол вращения, $I_{ij}(\varphi)$ — амплитуда колебаний остова.

Для простых молекул типа C_2H_2 , $C_2H_6NO_2$, CH_3NO_2 и т. п., как уже указывалось выше, потенциал вращения задается в виде

$$V(\varphi) = \frac{V_0}{2}(1 - \cos n\varphi),$$

где V_0 — потенциальный барьер; n — кратность потенциала.

Амплитуды колебаний остова $I_{ij}(\varphi)$ можно рассчитать на основе геометрии и силового поля остова.

7.4. Методика эксперимента в газовой электронографии

Задача эксперимента в газовой электронографии является получение интенсивности рассеяния $I(s)$ в максимально возможном интервале углов рассеяния $\theta_{\min} - \theta_{\max}$. Поскольку $I(s)$ является непрерывной функцией, ее представляют в виде таблицы интенсивностей I при рассчитанных значениях s . В свою очередь s является функцией нескольких аргументов:

$$s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \left[\frac{1}{2} \arcsin \left(\lg \frac{t}{R_0} \right) \right], \quad (7.58)$$

где t — расстояние от центра дифракционной картины до точки, в которой измеряется I ; R_0 — расстояние сопло — пластинка; λ — длина волны электронов, определяемая по электронограммам стандартных веществ, структура молекул которых определена с высокой точностью.

7.4.1. Принципиальная схема электронографа

Практически все исследователи работают с электронографической аппаратурой, созданной самими экспериментаторами, и поэтому имеющей свои особенности.

Несмотря на разнообразие экспериментальных методик, общая принципиальная схема электронографа остается единой (рис. 7.8).

Общая схема прибора. Электронограф — электровакuumный прибор, предназначенный для получения и регистрации дифракционной картины в результате рассеяния монокроматического потока электронов на струе пара исследуемого вещества. Электрононная пушка является источником пучка электронов, ускоренного в электрическом поле, напряжением 40–60 кВ. Магнитные линзы фокусируют электронный пучок на флуоресцентный экран, который устанавливается вблизи плоскости фотопластины и убирается во время съемки. Впуск пара проводится через солено испарителя, напротив которого обычно монтируется ловушка для вымораживания этого пара. Вымораживание необходимо для поддержания общего высокого вакуума с давлением остаточного газа не более 10^{-2} Па. Резкое падение интенсивности рассеяния, пропорциональное λ^4 (см. уравнение (7.21)), компенсируется быстро вращающимся сектором. В центре сектора укреплен ловушка неотклоненного пучка, сила тока которого измеряется в ходе съемки.

Испарители. Формирование струи пара осуществляется с помощью испарителя. Испарители бывают разных типов. На рис. 7.9 показана схема испарителя для исследования веществ при нагревании от комнатной температуры до ~ 600 К.

Особенностью этого испарителя является возможность в одной съемке получать электронограммы исследуемого и стандартного вещества, например CO_2 , CS_2 или C_3H_8 . Стандартное вещество находится вне прибора в разборной внешней камере, исследуемое вещество, запаянное в стеклянные ампулы внутри прибора, — во внутренней металлической камере. Нагрев внутренней камеры и ампулы осуществляется электропечью с бифилярной обмоткой. Материал камеры — никель, сопла — латунь. Диаметр отверстия сопла $\sim 0,2$ мм. Дозирующая игла используется одновременно для вскрытия стеклянных ампул специальным диском, укрепленным на ней. Возможность вскрывать ампулы внутри прибора позволяет исследовать гигроскопичные и разлагающиеся на воздухе вещества.

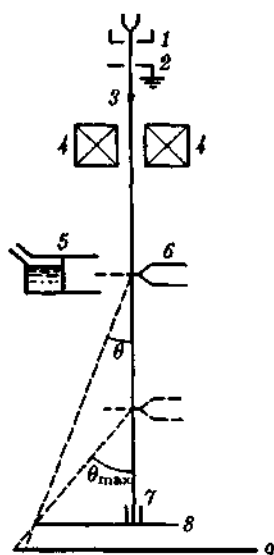


Рис. 7.8. Принципиальная схема электронографа:

1 — катод; 2 — анод; 3 — пучок электронов; 4 — электромагнитная линза; 5 — ловушка паров; 6 — сопло испарителя; 7 — ловушка пучка; 8 — сектор; 9 — фотопластинка

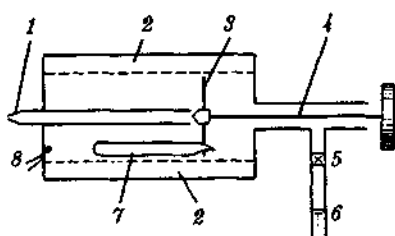


Рис. 7.9. Схема испарителя:

1 — сопло; 2 — печь; 3 — боек для надлома ампулы; 4 — игла; 5 — вентиль; 6 — бензол; 7 — исследуемое вещество; 8 — термопара

Для исследования газов применяют специальные приставки. Изучение труднолетучих неорганических соединений проводится при использовании небольших открытых камер, нагреваемых тепловым излучением раскаленной вольфрамовой проволоки или электронной бомбардировкой. Такие испарители обеспечивают нагрев до 2000–2500°C.

Оптимальная упругость пара для многих веществ составляет $(2-8) \cdot 10^3$ Па при токе в электронном лучке $\sim 0,1$ мкА. Специальные методики позволяют получать электронограммы при давлениях ~ 10 Па.

Сектор. В большинстве исследований вырез лепестка сектора задается следующими функциями:

1) для двухлепесткового (рис. 7.10, а)

$$\rho_1^3(\varphi) = \rho_0^3 \frac{\varphi}{\pi};$$

2) для однолепесткового (рис. 7.10, б)

$$\rho_1^3(\varphi) = \rho_0^3 \frac{\varphi}{2\pi};$$

где ρ_0 — максимальный радиус; φ — угол раскрытия сектора.

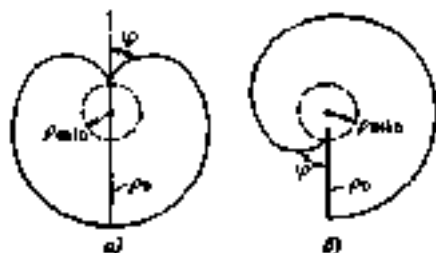


Рис. 7.10. Секторы двухлепестковый (а) и однолепестковый (б)

Два лепестка первого сектора дают такое же раскрытие, как второй сектор. Монтирование двухлепесткового сектора на держателе труднее, чем однолепесткового. Однако периметр, а следовательно, и рассеяние на краях больше для однолепесткового. Обычно лепестки изготавливаются из фосфористой бронзы или дюралюминия толщиной 0,2–0,5 мм.

В связи с тем, что необходима высокая точность при изготовлении сектора, возникают трудности обработки его внутренней части при чалке φ [или $\rho(\varphi)$]. В этой части сектора ширина щели сравнима с его толщиной. Поэтому достаточно высокая надежность может быть обеспечена лишь с некоторого ρ_{\min} , составляющего до 15–20% от ρ_0 . Расстояние между лепестком сектора и фотопластинкой не должно быть большим (от 2 до 5 мм).

Обычно используемые скорости вращения сектора составляют 300–600 мин⁻¹.

Дифракционная камера — часть колонны электронографа, в которой располагаются испаритель, ловушка для вымораживания паров, секторное устройство, фотокамера и медведки с вакуумным насосом. Поскольку сектор не позволяет получать на одной электронограмме максимально возможный интервал углов рассеяния, проводят съемки при двух или трех расстояниях солю — фото-

пластинка. При съемках на большом расстоянии получают дифракционную картину, напоминающую при минимальном угле рассеяния ($\theta = \theta_{\text{мин}}$). Максимальные углы рассеяния достигаются только при съемках на коротком расстоянии.

Фотокамера обеспечивает необходимое число фотопластинок для съемок. Конструкция фотокамеры предусматривает точную фиксацию фотопластинок в одном и том же положении, чтобы во время съемки сохранялось расстояние сопло — фотопластинка. Экспозиции варьируются от долей минуты до нескольких минут.

Определение λ . Определение λ в большинстве исследований проводится с использованием поликристаллического стандарта — NH_4Cl , ZnO , TiCl_3 газового стандарта — CO_2 , CS_2 , C_6H_6 или непосредственным измерением напряжения с использованием делителя напряжения, откалиброванного, например, по газовому стандарту. Проводить такие измерения при каждой съемке нет необходимости.

Требования к веществу. Электронографический метод предназначен для исследования индивидуальных веществ. Поэтому желательна высокая степень чистоты веществ. Однако следует отметить, что если известна примесь и ее доля в исследуемом веществе, то это можно учесть при расшифровке электронограмм. Если примесь рассеивает значительно слабее, чем исследуемое вещество, то ее небольшое присутствие не сыграет существенной роли. Вместе с тем, в ряде работ ставилась задача исследования систем со сложным составом пара: конформационных равновесий или равновесных систем, в которых имеет место диссоциация молекул или, наоборот, ассоциация.

7.4.2. Микрофотометрирование

Микрофотометр — оптический прибор, предназначенный для измерения оптических плотностей фотоматериалов (фотопластинок или фотопленок) на малых участках, в частности электронограмм. Полученные электронограммы микрофотометрируют на микрофотометрах разных типов, приспособленных для измерения плотности по червонной дифракционной картине, обладающих радиальным распределением интенсивности. Аналоговую систему (систему построения графика) заменяют выводом сигнала на цифропечать или прямо на перфорацию. Используется также прямой ввод информации в управляющую ЭВМ с дальнейшей цифровой обработкой информации. При этом измерения проводят с заданным шагом

(0,4–0,5 мм) с остановкой или в непрерывном режиме трансляционного движения электрограммы.

При микрофотометрировании измеряется интенсивность светового потока, который прошел через фотопластинку (фотопленку), т. е. измеряется функция пропускания, которая преобразуется в функцию плотности почернения

$$D = \lg \frac{I_0}{I} \quad (7.26)$$

где I_0 — разность в величинах микрофотометрической записи для темновой (при закрытом ФЭУ) и световой (при записи вуали) линий; I — разность в величинах записи пропускания и темновой линии.

Для пересчета плотности почернения в интенсивность рассеяния строят зависимости этих величин в форме калибровочной кривой. Часто такая зависимость выражается двухчленным рядом:

$$I = \gamma(D + cD^2),$$

где $c \approx 0,1$; γ — коэффициент пропорциональности. Однако при $D < 1,0$ для диалективных пластинок удовлетворительным соотношением будет простое равенство $I = \gamma D$.

7.4.3. Выделение молекулярной составляющей интенсивности рассеяния

Рассчитанная из микрофотограмм интенсивность рассеяния $I_{\text{свст}}(s)$ представляет сложную функцию полной интенсивности рассеяния молекулой $I_{\text{полн}}(s)$ (см. уравнение (7.27)), так как последняя изменяется вращающимся сектором пропорционально углу раскрытия сектора $\varphi(s)/2\pi$ и, кроме того, может добавляться постороннее рассеяние $B(s)$. Далее, поскольку дифракционная картина регистрируется плоской фотопластинкой, расстояние солено — точка регистрации будет определяться соотношением $K = R_0/\cos\theta$, где R_0 — расстояние солено — фотопластинка; θ — угол рассеяния. При этом нужно учесть, что электронный луч падает на фотопластинку не под прямым углом, а под углом θ к нормали, т. е. согласно закону освещенности вводится множитель $\cos\theta$. Удобно учесть

зависимость всей дифракционной картины от угла θ множителем $\cos^3 \theta$. Тогда имеем

$$I_{\text{экст}}(s) = \frac{\varphi(s)}{2\pi} \cos^3 \theta I_{\text{полн}}^{\text{экст}}(s) + B(s),$$

где $\varphi(s)$ — угол раскрытия сектора как функция s .

Если каким-либо способом вычитают постороннее рассеяние или если $B(s) \approx 0$, то

$$I_{\text{полн}}^{\text{экст}}(s) = \frac{2\pi}{\varphi(s)} \sec^3 \theta I_{\text{экст}}(s) \quad (7.59)$$

Поскольку функция $\varphi(s)$ известна недостаточно точно и коэффициент γ не определен, появляется некоторая неопределенность в коэффициенте пропорциональности $k(s)$, связывающем $I_{\text{полн}}^{\text{экст}}$ и сумму $I_{\text{ат}} + I_{\text{фон}}$ по уравнению (7.27), т. е.

$$I_{\text{полн}}^{\text{экст}}(s) = k(s) [I_{\text{ат}}(s) + I_{\text{фон}}(s)]. \quad (7.60)$$

Следует отметить, что после умножения $I_{\text{полн}}^{\text{экст}}$ на $\cos^3 \theta$ в уравнениях для $I_{\text{ат}}(s)$ и $I_{\text{фон}}(s)$ величина R переходит в R_0 .

Разделив обе части уравнения (7.60) на $I_{\text{ат}}(s)$

$$\frac{I_{\text{полн}}^{\text{экст}}(s)}{I_{\text{ат}}(s)} = k(s) + k(s)M(s),$$

можно выделить функцию $M(s)$:

$$M_{\text{экс}}(s) = \frac{I_{\text{полн}}^{\text{экст}}(s)}{k(s)I_{\text{ат}}(s)} - 1.$$

Функция $k(s)$ представляет линию фона, проведенную гладким образом на рассчитанной кривой $I_{\text{полн}}^{\text{экст}}(s)/I_{\text{ат}}(s)$. Обычно эту операцию выполняют графически.

Упрощенно функцию $M_{\text{экс}}(s)$ рассчитывают из уравнения

$$\boxed{M_{\text{экс}}(s) = \frac{I_{\text{экст}}(s)}{I_{\text{фон}}(s)} - 1}, \quad (7.61)$$

где $I_{\text{фон}}$ — обобщенная линия фона, включающая в качестве сомножителей все поправки (рис. 7.11). Гладкость функции $I_{\text{фон}}(s)$ относительна по сравнению с явно негладкими функциями $I_{\text{полн}}(s)$.

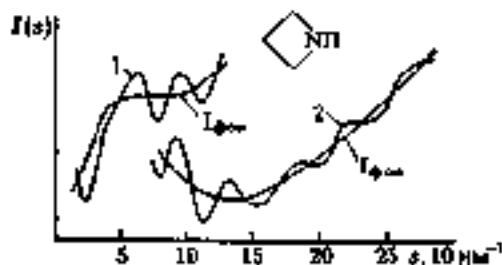


Рис. 7.11. Кривые полной интенсивности и линии фона $I_{\text{фон}}$ азетида $\text{C}_2\text{H}_2\text{NH}$ для длинного (1) и короткого (2) расстояний сопла пластины

Неточности в оценке линии фона не очень сильно связываются на величинах основных определяемых параметров τ_d и t . Последовательное уточнение параметров позволяет исправлять линию фона. Процедура исправления линии фона может быть автоматизирована.

7.5. Расшифровка электрограмм

Определение геометрических параметров молекул $\tau_{\text{газ}}$ и амплитуд колебаний t_{ij} представляет обратную задачу газовой электрографии, т. е. расшифровку электрограмм. Общим методом ее решения является метод наименьших квадратов, в котором формулируется поиск минимума квадратичного функционала:

$$Q_M = \sum_i \omega_i [s_i M_{\text{теор}}(s_i) - k_M s_i M_{\text{эксп}}(s_i)]^2 = \min, \quad (7.62)$$

где ω_i — статистический вес измерения $sM(s)$ в точке s_i , k_M — масштабный множитель.

Минимум функции многих переменных соответствует системе уравнений, называемых нормальными:

$$-\frac{1}{2k_M} \cdot \frac{\partial Q_M}{\partial \theta_k} = \sum_i \omega_i [s_i M_{\text{теор}}(s_i) - k_M s_i M_{\text{эксп}}(s_i)] \frac{\partial s_i M_{\text{теор}}(s_i)}{\partial \theta_k} = 0, \quad (7.63)$$

где θ_k — обобщенный параметр, включающий τ_{0ij} , t_{ij} , k_M .

Однако эта система из-за нелинейности выражения для $sM_{\text{теор}}$ и $\frac{\partial sM_{\text{теор}}(s)}{\partial \theta_k}$ не имеет решения в общем виде. Поскольку часто многие

параметры молекул могут быть оценены в хорошем приближении, возможно использование разложения в ряд $\Delta M_{\text{теор}}(s)$ по $\Delta\theta_k$ с ограничением этого ряда только линейными членами:

$$\Delta M_{\text{теор}}(s) \approx \Delta M_0 + \sum_{k=1}^m \left(\frac{\partial \Delta M(s)}{\partial \theta_k} \right)_0 \Delta \theta_k, \quad (7.64)$$

где $\Delta M_0(s)$ — функция $\Delta M(s)$ для выбранного начального приближения параметров θ_{0k} ; $\Delta\theta_k$ — приращения искоемых параметров.

В качестве параметров могут быть выбраны не только r_{ij} и l_{ij} , но и валентные углы, углы внутреннего вращения, а также как-либо другие параметры, накладывающие геометрическую связь на общий набор междядерных расстояний в данной молекуле, или повороты-изомерный состав.

Подстановка уравнений (7.64) в уравнение (7.63) дает систему линейных уравнений:

$$\sum_i^n w_i \left[s_i M_{\text{эксп}}(s_i) - k_M s_i M_0(s_i) - k_M \sum_k^m \left(\frac{\partial s_i M(s_i)}{\partial \theta_k} \right)_0 \Delta \theta_k \right] \times \\ \times \left(\frac{\partial s_i M(s_i)}{\partial \theta_k} \right)_0 = 0. \quad (7.65)$$

Решение системы (7.65) приводит к определению искоемых параметров.

Практически более удобным функционалом для минимизации является R -фактор, имеющий смысл относительной ошибки в $\Delta M(s)$ для всего интервала s и вычисляемый на основе функционала Q_M :

$$R = \left\{ \frac{Q_M}{\sum_i^n w_i [s_i M_{\text{эксп}}(s_i)]^2} \right\}^{1/2}. \quad (7.66)$$

Величина R зависит от степени сходимости теоретической модели и эксперимента, а также от характера изменения $\Delta M(s)$. Наиболее часто получаемые значения R лежат в области 0,05–0,15.

Иллюстрацией сходимости теоретических и экспериментальных кривых $\Delta M(s)$ и $f(r)$ являются приводимые на рис. 7.12 и 7.13 кривые разности $\Delta M_{\text{эксп}}(s) - k_M \Delta M_{\text{теор}}(s)$ и $f_{\text{эксп}}^{(r)} - f_{\text{теор}}^{(r)}$.

Очень важен выбор нулевого приближения решения задачи. При поиске минимума Q_M (или R), по существу, проводится его уточнение.

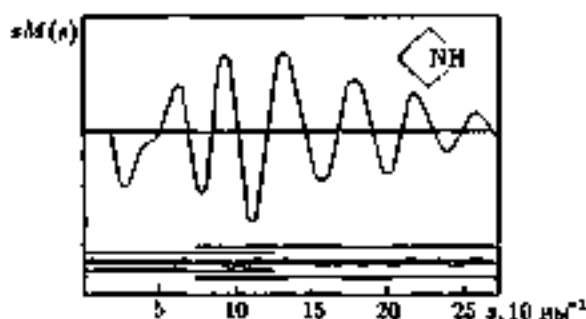


Рис. 7.12. Кривая $sM(s)$ для азетидина C_2H_4NH

Для этого привлекаются данные по химическому строению, полученные другими физико-химическими методами, используются закономерности в геометрическом строении молекул и, наконец, спектр межъядерных расстояний из рассчитанных кривых радиального распределения $f(r)$. Для простых молекул типа CCl_4 , BCl_3 , PCl_3 , CF_3Cl , NF_2Cl и т. п. кривые радиального распределения дают хорошо разрешенный спектр межъядерных расстояний (см. для NF_2Cl рис. 7.13, а). Для более сложных молекул кривые $f(r)$ могут быть полезны для оценки лишь ряда параметров в связи с тем, что пики для близких межъядерных расстояний перекрываются (рис. 7.13, б). Однако даже такие кривые $f(r)$ со сложными линиями дают определенную информацию о геометрии молекулы.

В том случае, если возможны несколько моделей молекулы, необходима проверка всех предположений о строении молекулы. Так,

например, у молекулы азетидина $\begin{matrix} & CH_2 & \\ & / \quad \backslash & \\ CH_2 & & NH \\ & \backslash \quad / & \\ & CH_2 & \end{matrix}$ два главных

пики $f(r)$ для связей $C-C$ и $C-N$, а также для $C \cdots C$ и $C \cdots N$ являются сложными (рис. 7.13, б). Следовательно, нельзя не только выделить отдельные пики, но и оценить, какое из расстояний (CC или CN) в каждом из этих сложных пиков больше. Стереохимические закономерности позволяют предполагать, что $r(C-C)$ всегда больше $r(C-N)$ для подобного типа связей. Это и было использовано в работе, а при уточнении найдено соответственно $1,553(9)$ и $1,482(6) \cdot 10^{-1}$ нм. Уточнение двух моделей с различными диагоналями в четырехчленном цикле $r(C \cdots C)$ и $r(C \cdots N)$ привело к

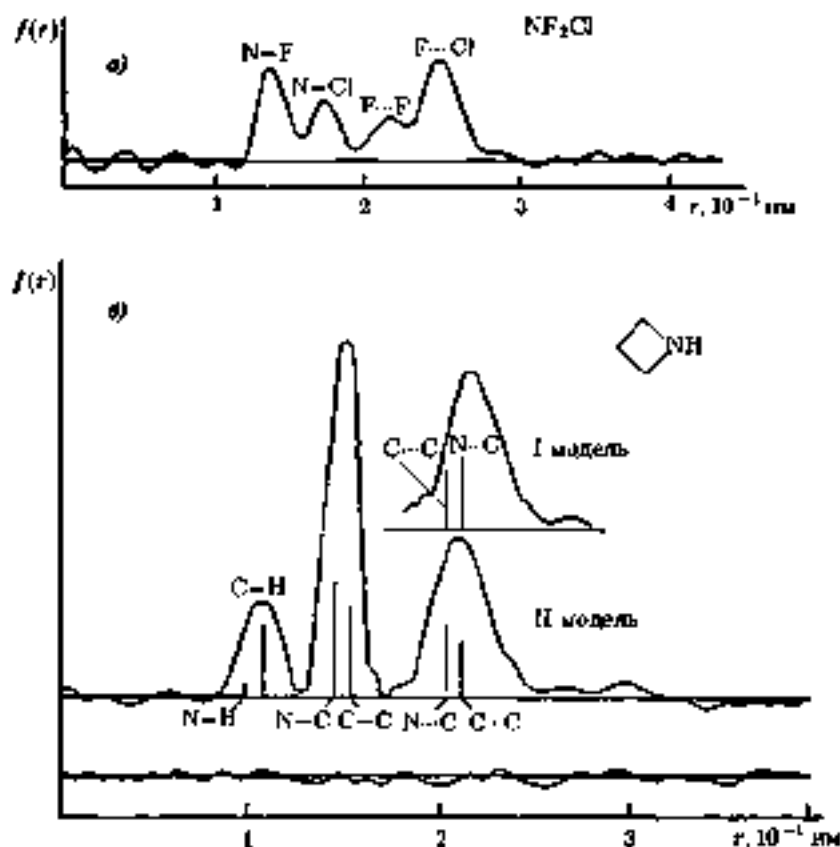


Рис. 7.13. Кривые $f(r)$ для NF_2Cl (а) и C_2H_5NH (б)

большими значениями R -факторов (0,06 и 0,066). Решение задачи оказалось неоднозначным.

При небольших различиях межъядерных расстояний, меньших $0,05 \cdot 10^{-1}$ нм, не всегда удастся обнаружить это различие. Поэтому наличие элементов симметрии в молекуле, которые определяют равенство ряда межъядерных расстояний, например равенство C-Cl в CCl_4 , P-Cl в PCl_5 и т. п., существенно упрощает задачу расшифровки. Обнаружить электрографическим методом небольшие различия длин каких-либо связей, валентных углов и т. д. может оказаться весьма затруднительным или просто невозможным.

При наличии поворотной изомерии приходится исследовать геометрию различных конформеров и изомерный состав, что существенно усложняет расшифровку.

Надежность определения параметров в молекуле обусловлена вкладом в рассеяние соответствующих расстояний. Такой вклад задается фактором

$$A_{ij} = \frac{n_{ij} Z_i Z_j}{r_{ij}} \exp \left[-\frac{l_{ij}^2 s^2}{2} \right],$$

где n_{ij} — число одинаковых расстояний ij (i и j относятся к атомам). В случае легких атомов в молекуле при малых n_{ij} вклад в рассеяние для параметров, включающих эти атомы, также мал. Так, в простейшей молекуле этана C_2H_6 электрографически хорошо определяются $r(C-H)$, $r(C-C)$ и $\angle CCH$. Но конформация не определяется, так как вклад в рассеяние для расстояний $H \cdots H$, характеризующих конформацию, практически отсутствует из-за малых значений факторов Z_i , Z_j , n_{ij} и больших l_{ij}^2 .

Метод наименьших квадратов позволяет вычислить ошибки определения параметров. Точность определения длин связей в благоприятных случаях достигает $0,001 \cdot 10^{-10}$ м, а валентных углов — десятые доли градуса.

7.6. Влияние внутримолекулярных колебаний на конфигурацию молекул, определяемую методом газовой электрографии

Эффект сокращения. В связи с высокой точностью определения основных хорошо разрешенных параметров (длины связей, несвязных межъядерных расстояний¹⁾) возникает необходимость учета эффектов внутримолекулярных колебаний. Так, даже для r_0 - и r_2 -структур простейшей молекулы CO_2 наблюдаются отклонения от равновесной конфигурации, выходящие за пределы ошибок эксперимента.

¹⁾ Несвязные межъядерные расстояния — расстояние между атомами, не связанными химической связью.

Тип структуры	r_e	r_g	r_0
$r(\text{C}=\text{O}), 10^{-1}$ нм	1,1600	1,1652	1,1646
$r(\text{O}\cdots\text{O}), 10^{-1}$ нм	2,3200	2,3261	2,3244
$\angle\text{OCO}$, град	180,0	172,27	172,64

Из этих данных следует, что $r_g(\text{O}\cdots\text{O}) < 2r_e(\text{C}=\text{O})$, хотя для равновесной конфигурации соблюдается равенство $r_e(\text{O}\cdots\text{O}) = 2r_e(\text{C}=\text{O})$. Величина r_g очень мало отличается от r_0 . Этот эффект уменьшения r_g для несвязных межъядерных расстояний линейной молекулы по сравнению с суммой r_0 для длин связей открыт в 1959 г. О. Бастиансеном при исследовании структуры аллена $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$, в 1962 г. объяснен И. Морнио и в настоящее время называется эффектом сокращения Бастиансена — Морнио. В общем случае для линейных молекул эффект сокращения δ_g выражается в виде

$$-\delta_g = r_{g1N} - \sum_i^{N-1} r_{ei}, \quad (7.67)$$

где r_{g1N} — несвязное межъядерное расстояние между 1-м и N -м атомами; r_{ei} — длина связи i .

Преимущественное использование величины r_g объясняется их валадным физическим смыслом:

$$r_g = \langle r \rangle_T \approx r_e + \langle \Delta z \rangle_T + K_T, \quad (7.68)$$

где K_T — поправка на перпендикулярные колебания (7.55). Величины K_T составляют 10^{-3} – 10^{-4} нм.

Для линейных молекул подстановка уравнения (7.68) в уравнение (7.67) приводит к тому, что все $\langle \Delta z \rangle_T$ взаимно уничтожаются и остается только алгебраическая сумма поправок на перпендикулярные колебания:

$$-\delta_g = K_{1N} - \sum_i^{N-1} K_i. \quad (7.69)$$

Форма колебаний жестких линейных молекул такова, что, например, для молекулы CO_2 величина $K(\text{O}\cdots\text{O})$ равна нулю, поскольку при деформационном колебании атомы кислорода движутся без изменения расстояния $r(\text{O}\cdots\text{O})$ в направлении, перпендику-

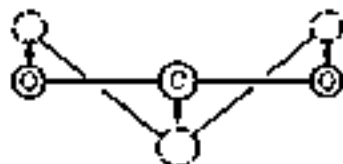


Рис. 7.14. Деформационное колебание CO_2 , приводящее к увеличению $r(\text{C}=\text{O})$ при $r(\text{O} \cdots \text{O}) = \text{const}$

ядром линии $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ (рис. 7.14). Поэтому для CO_2 (и подобных молекул):

$$\delta_r = 2K_T(\text{C}=\text{O}) = \frac{\{\Delta r^2(\text{CO})\}_T + \{v^2(\text{CO})\}_T}{r_e} \quad (7.70)$$

Таким образом, конфигурация молекулы, полученная из электрографического эксперимента, отличается от равновесной. В частности, в молекуле CO_2 такое отклонение от равновесной конфигурации обусловлено в большей степени эффективным увеличением длины связи CO по сравнению с равновесным. В молекулах с тройной связью $\text{C}\equiv\text{C}$ и $\text{C}\equiv\text{N}$ r_e -конфигурации соответствуют нелинейным фрагментам $\equiv\text{C}-$. При малых частотах деформационных колебаний эффекты сокращения увеличиваются.

В случае молекул, имеющих в равновесной конфигурации, например, плоскость симметрии, существуют внутримолекулярные колебания, которые антисимметричны по отношению к плоскости и приводят к эквивалентным конфигурациям при отклонении от этой плоскости в ту или другую сторону, например при $|\varphi^d| = |\varphi^d|$ (рис. 7.15). Так, например, в молекулах C_2F_6 и Si_2F_6 крутильные колебания приводят к тому, что средняя конфигурация утрачивает плоскость симметрии, а экспериментально наблюдаемые средние конфигурации отличаются от равновесной конфигурации симметрии D_{2d} на $7,3$ и $25,4^\circ$ для угла φ .

Учитывая геометрическую эквивалентность конфигурации молекул при положительных и отрицательных отклонениях от плоскости симметрии, усреднение межъядерных расстояний, зависящих от φ , реализуется в интервале углов φ с одним знаком. Это и приводит к тому, что средняя конфигурация не обладает плоскостью симметрии.

Поскольку поправки на перпендикулярные колебания не удовлетворяют определенным геометрическим условиям, совокупность r_e для длин связей и несвязанных межъядерных расстояний молекулы (r_e -структура) может оказаться геометрически не согласован-

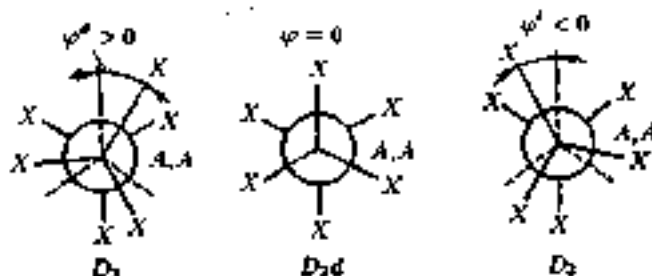
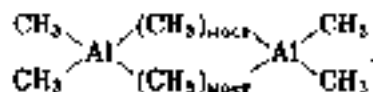


Рис. 7.15. Ньюмановская проекция для молекул A_2X_6 вдоль связи $A-A$:

показано отклонение от равновесной конфигурации симметрии D_{3d} при $\varphi \neq 0$; φ — угол вращения вокруг связи $A-A$

нов. Структурой, геометрически согласованной, можно назвать совокупность геометрических параметров, в которой через любые независимые параметры получают все остальные. В качестве независимых параметров обычно выбирают длины связей, валентные и двугранные углы. Если в качестве независимых параметров, например в тетраэдрической молекуле CCl_4 , выбирают равновесные $r_e(C-Cl)$ и $\angle_e ClCCl \approx 109^\circ 28'$, то эти параметры полностью описут геометрию молекулы. Из экспериментальных данных для CCl_4 получают $r_p(C-Cl)$ и $r_e(Cl \cdots Cl)$, которые должны отличаться от равновесных значений $r_e(C-Cl)$ и $r_e(Cl \cdots Cl)$. Следовательно, и валентный угол $\angle_p ClCCl$ будет отличаться от угла для равновесной конфигурации ($109^\circ 28'$). Поэтому на основе данных по $r_p(C-Cl)$ и $r_e(Cl \cdots Cl)$ можно построить пирамиду для группы CCl_3 , но не правильный тетраэдр CCl_4 .

Другим примером может служить молекула $Al_2(CH_3)_6$, для которой остов Al_2C_6 характеризуется равновесной симметрией D_{2h} :



Экспериментально определены все значения r_p остова. Если задать в качестве независимых параметров длины связей $r_p(Al-C)$ и $r_p(Al-C)_{\text{мост}}$, а также валентные углы $\angle CAIC$ и $\angle AlC_{\text{мост}}Al$, то для заданной симметрии D_{2h} легко вычислить все межъядерные расстояния остова Al_2C_6 . При этом оказывается, что рассчитываемые

значения величин несвязанных междядерных расстояний для дальних $C \cdots C$ значительно отличаются от экспериментальных. Естественно, что таких примеров существует большое число.

Таким образом, совокупность величин r_e представляет набор отрезков, из которых не всегда можно построить точную геометрическую фигуру. Равновесная конфигурация (r_e -структура) является геометрически согласованной, так как она описывает заданное расположение точек в пространстве. Для r_e -структуры положение ядер в пространстве задается координатами минимума полной энергии молекулы в многомерном пространстве.

Чтобы в электрографическом эксперименте получать данные, более близкие к равновесной конфигурации, необходимо вводить поправки на колебательные эффекты. Однако теория колебаний и имеющиеся экспериментальные данные позволяют вводить лишь поправки на перпендикулярные колебания, так как они не включают практически не известные для многоатомных молекул ангармонические постоянные.

Если имеются данные по структуре и силовому полю молекулы, то возможно рассчитать поправки K_T , которые используются для перехода от r_e -структуры к r_a -структуре, задаваемой уравнением

$$r_a \approx r_e - K_T \approx r_e + (\Delta z)_T. \quad (7.71)$$

Уравнение (7.71) представляет хорошее приближение для r_a -структуры. Оно соответствует средней проекции междядерного расстояния на линию, соединяющую ядра. Междядерные расстояния r_a практически образуют геометрически согласованную совокупность параметров так же, как и r_e (см. гл. 5.), поскольку эти расстояния описывают заданное расположение точек в пространстве.

Для r_a -структуры геометрия молекулы задается средними значениями координат атомов в системе координат $(x)_T$, $(y)_T$, $(z)_T$. Если направить ось z вдоль линии, соединяющей равновесные положения ядер (см. рис. 7.7), то междядерное расстояние $r_{a,ij}$ легко выразить, как это было сделано ранее для r_e :

$$r_{a,ij} = \{ (r_{e,ij} + (\Delta z_{ij})_T)^2 + (\Delta x_{ij})_T^2 + (\Delta y_{ij})_T^2 \}^{1/2},$$

где $(\Delta x_{ij})_T$, $(\Delta y_{ij})_T$, $(\Delta z_{ij})_T$ — разность средних значений координат i -того и j -того атомов в молекуле, измеренных при температуре T .

Разложение в ряд дает уравнение, сходное с таковым для r_{ij} :

$$r_{0ij} = r_{ij} + (\Delta r_{ij})_T + \frac{(\Delta x_{ij})_T^2 + (\Delta y_{ij})_T^2}{2r_{ij}} + \dots \approx r_{ij} + (\Delta r_{ij})_T \quad (7.12)$$

Третий член разложения значительно меньше второго, так как сначала усредняются величины разного знака, а затем это среднее возводится в квадрат, поэтому третьим членом можно пренебречь. Следовательно, уравнение (7.11) в хорошем приближении соответствует r_{0ij} и представляет геометрически согласованную систему.

Дальнейшим шагом к уменьшению влияния колебаний на определяемую структуру является переход от параметров, усредненных при температуре T , к параметрам молекул при $T = 0$, т. е. переход от r_{ij} к r_{ij}^0 -структуре:

$$r_{ij}^0 = r_{ij} + (\Delta r)_{ij} = r_{ij}$$

Эта величина может быть рассчитана лишь на основе предположения о постоянной адиабатичности α . Постоянные адиабатичности для несвязанных расстояний малы и ими часто пренебрегают. Тогда приближенно оценивают для связей

$$r_{ij} - r_{ij}^0 = (\Delta r)_{ij} - (\Delta r)_{ij}^0 \approx \frac{3}{2} \alpha (R_{ij}^2 - R_{ij}^{02}) \quad (7.13)$$

Определив r_{ij}^0 и рассчитав $(\Delta x^2)_{ij}^0$ и $(\Delta y^2)_{ij}^0$ находят r_{ij}^0 , которое практически близко r_{ij} :

$$r_{ij}^0 \approx r_{ij} - \frac{(\Delta x^2)_{ij}^0 + (\Delta y^2)_{ij}^0}{2r_{ij}} \quad (7.14)$$

Так, для молекулы бензола C_6H_6 $r_{ij}^0(C \cdots C) = 1,3959 \cdot 10^{-1}$ нм и $r_{ij}^0(C-H) = 1,091 \cdot 10^{-1}$ нм. Эти величины несколько меньше, чем в r_{ij} -структуре ($1,399 \cdot 10^{-1}$ и $1,099 \cdot 10^{-1}$ нм). Экспериментальные данные показывают, что различные валентных углов, рассчитанных для r_{ij} - и r_{ij}^0 -структур, находится в пределах ошибки эксперимента.

Для представления окончательных данных целесообразно длины связей давать в r_{ij} -параметрах, так как эти величины соответствуют полному усреднению. В то же время, валентные углы и углы внутреннего вращения в r_{ij} -структуре будут ближе к равновесным, поскольку они включают поправки на перпендикулярные колебания.

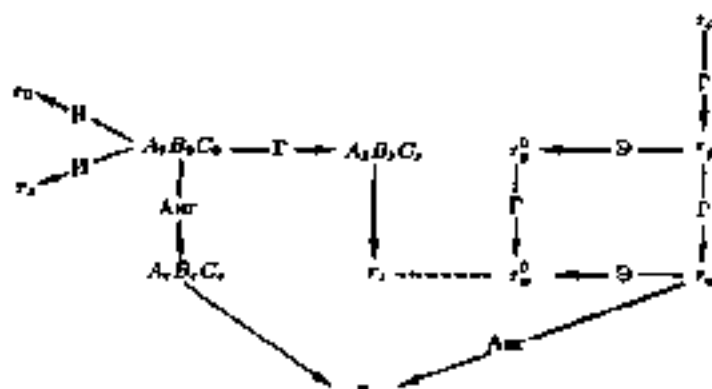


Рис. 7.16. Схематическая связь определяемых в газовой электрографии и спектроскопии величин:

символы Λ означают изотопическое замещение; Γ — гармонические поправки; Λ_{mg} — ангармонические поправки; Δ — вычисления по уравнениям (7.81) и (7.82).

Взаимосвязь геометрических параметров молекул. К. Кучицу и С. Сивни предложили очень удобную схему, показывающую взаимосвязь всех геометрических параметров, определяемых спектроскопически и электрографически (рис. 7.16). Влияние колебаний таково, что r_0 - и r_2 -структуры не могут быть приведены одна к другой или к r_1 - и r_2 -структурам с использованием явных соотношений (рис. 7.16).

На примере данных для молекулы бензола C_6H_6 можно сопоставить r_0 , r_0^0 , r_1 и r_2 -структуры.

Тип структуры	r_0	r_0^0	r_1	r_2
$r_0(C_{6H_6})$, 10^{-1} нм	1,399(1)	1,394 ₉ (1 ₀)	1,396 ₇ (0 ₀)	1,397(1)
$r_2(C-H)$, 10^{-1} нм	1,101(5)	1,091(12)	1,083(6)	1,084(5)

Наибольшие отличия наблюдаются для $r_2(C-H)$. В r_2^0 -структуре по сравнению с r_2 имеет место увеличение ошибки параметров, которое вызвано введенным поправкам.

Поскольку наибольшее количество данных, представленных в литературе, относится к r_0 -структуре (или r_0^0 -структуре) из электрографических исследований и к r_2 -структуре из микроволновых исследований, представляется важным сопоставить эти величины. Такой анализ был проведен К. Кучицу и С. Сивниом. Авторы

предостерегают от слишком детального анализа различий, меньших чем 10^{-1} нм.

Разница в длинах связей одной и той же молекулы для r_0 - и r_g -структуры составляет $(0,01 \pm 0,01) \cdot 10^{-1}$ нм. При этом не наблюдается систематических отклонений. Действительно, как предполагает К. Костейн, r_g -структура ближе к r_e -структуре. Следовательно, можно ожидать, что для одних и тех же связей $r_g < r_0$. Однако имеют место отклонения r_g от r_0 как в большую, так и в меньшую сторону. Например:

Молекула	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CCl}$		
Связь	C—C	C=O	C—C	C—Cl	C—C
$r_0, 10^{-1}$ нм	1,526(2)	1,222(3)	1,507(3)	1,803(2)	1,530(2)
$r_g, 10^{-1}$ нм	1,532(3)	1,212(4)	1,518(3)	1,828(5)	1,528(2)
$r_e, 10^{-1}$ нм	1,533(7)	1,209(4)	1,515(3)	1,827(5)	1,525(3)

7.7. Возможности метода газовой электронографии

Газовая электронография, в основном, применяется для определения геометрического строения молекул. Для двухатомных и относительно простых многоатомных молекул (имеются в виду молекулы с высокой симметрией и небольшим числом параметров) может быть достигнута высокая точность определения — до 10^{-4} нм. При этом подразумевается, что индивидуальное вещество дает оптимальную упругость пара в условиях эксперимента — $(2-8) \cdot 10^3$ Па. В случае сложных молекул различные параметры, в принципе, определяются с неодинаковой точностью. Поэтому при исследовании ряда молекул некоторые параметры найдены с очень высокой точностью, например $r(\text{C}-\text{H})$, $r(\text{C}-\text{C})$ и $\angle \text{CClH}$ в $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$, но конформация молекулы, т. е. относительное расположение CH_3 -групп, практически не может быть установлена из-за малого вклада в рассеяние электронов для расстояний между атомами водорода различных метильных групп.

В протяженной цепи с хорошей точностью определяются длины связей и валентные углы. Однако установить конфигурацию такой цепи затруднительно. Тем более, что для больших расстояний возможны большие амплитуды колебаний пар атомов. Для изучения внутреннего вращения в производных бутин-2 специально исследовался 1,4-дибромбутин-2 $\text{BrCH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$, так как рассеивающая способность пары атомов $\text{Br} \cdots \text{Br}$ достаточно велика.

Важным достоинством газовой электрографии является возможность изучения молекул, не имеющих дипольного момента.

Поскольку интенсивность рассеяния пропорциональна концентрации конформеров, метод газовой электрографии позволяет найти в благоприятных случаях конформационный состав, а также при изменении температуры исследуемого вещества термодинамические параметры: разности энтальпий и энтропий изомеров.

На основе амплитуд колебаний пар атомов, полученных электрографически, и частот колебаний, найденных спектроскопически, можно уточнить силовое поле молекул.

Если известно силовое поле для остова молекулы, обладающей внутренним вращением с потенциалом, задаваемым в параметрической форме, то возможно найти и параметры этого потенциала. Так, для молекулы C_2F_6 был найден барьер вращения, равный $15,7 \pm 3,4$ кДж/моль. Барьеры вращения рассчитываются также из амплитуд колебаний для межъядерных расстояний, зависящих от вращения.

Наибольшие трудности при электрографическом исследовании вызывает установление различий в межъядерных расстояниях, меньших 10^{-2} нм. Решить такую задачу можно, если в молекуле больше межъядерных расстояний, чем независимых параметров. В общем же случае для молекул, в которых различия в межъядерных расстояниях малы, находят средневзвешенное расстояние.

Эта проблема легко иллюстрируется на примерах кривых радиального распределения $f(r)$. Если в одном пике кривой $f(r)$ перекрываются два практически одинаковых пика для расстояний r_1 и r_2 , то ошибка определения каждого из них велика. Уменьшая амплитуды колебаний I_1 и I_2 , можно увеличить разницу $r_2 - r_1$ и получить ту же полную кривую $f(r)$. Однако среднее значение r_1 и r_2 ($\frac{r_1+r_2}{2}$) изменяться практически не будет. Поэтому, переходя к новым переменным $\frac{r_1+r_2}{2}$ и $r_2 - r_1$, можно с большой точностью определить среднее и независимо найти $r_2 - r_1$, однако с большой ошибкой.

Все сказанное приводит к тому, что электрографически затруднительно определять такие небольшие отклонения от предполагаемой симметрии, как: а) отклонения от линейности молекулы или ее фрагмента; б) отклонения от плоского строения молекулы или ее фрагмента; в) различие, например, симметрии C_{2v} и C_s и т. д.

Однако найденные небольшие отклонения от предполагаемой равновесной конфигурации заданной симметрии еще не доказывают того, что сделанное предположение ошибочно. Это объясняется тем, что в электрографическом эксперименте определяются величины r_a или r_b , которые несколько отличаются от равновесных и зависят от колебаний в молекуле (см. разд. 7.5). Более того, r_a соответствует усреднению по всем колебательным уровням и поэтому имеет место некоторая зависимость r_a от температуры.

Необходимо иметь в виду, что, кроме принципиальной возможности определения структуры молекул методом газовой электрографии, важным фактором является время проведения исследования. Для относительно простых веществ полное исследование может быть завершено за несколько недель. Изучение сложных молекул требует иногда времени больше года.

7.8. Определение геометрии молекул при совместном использовании электрографических и спектроскопических данных

Установленные связи между геометрическими параметрами, определяемыми электрографически и спектроскопически, позволяют использовать экспериментальные молекулярные составляющие интенсивности $sM(s)$ и вращательные постоянные A, B, C для совместного уточнения некоторых параметров. Такая возможность приводит к решению структурных задач, которые возникают, например, в газовой электрографии при наличии в молекуле близких расстояний, а также в спектроскопических исследованиях вращательных переходов при отсутствии достаточного числа изотоповых смещений или при малых расстояниях атомов от центра масс или оси инерции.

Совместное использование данных для определения геометрических параметров основано на минимизации суммарного квадратичного функционала:

$$Q_{M+1} = \sum_a \omega_M(s_a) \Delta_a^2[sM(s)] + \sum_{j=a,b,c} \omega_{I_j} \Delta_j^2(I^j),$$

где $\omega_M(s_k)$ и ω_{I_r} — статистические веса соответственно для электрографических данных и моментов инерции;


$$\Delta_{\delta}^2(sM(s)) = \{s_k M(s_k)_{\text{экт}} - k_{M} s_k M(s_k)_{\text{теор}}\}^2;$$

$$\Delta_{I_r}^2(I^2) = \{I_{r_{\text{теор}}}^2 - I_{r_{\text{экт}}}^2\}^2.$$

Уточняемыми параметрами являются r_{α}^0 в $sM(s)_{\text{теор}}$ и r_2 в $I_{r_{\text{теор}}}^2$ или $r_{\text{эф}}$ в среднем между r_{α}^0 и r_2 .

При совместном анализе необходимо введение гармонических поправок в r_2 и B_0 . Следовательно, в таком исследовании используются также результаты анализа нормальных колебаний. Поэтому спектроскопические данные включают в себя как совокупность вращательных постоянных, так и силовое поле исследуемых молекул.

Для иллюстрации применения совместного анализа интересно привести результаты структурного определения молекулы фосфабензола

бензола  (1), полученные методами газовой электрографии (ГЭ) и при совместном анализе (ГЭ+МВ):

	ГЭ	ГЭ+МВ
$r_{\text{CP}}(\text{C}-\text{H}), 10^{-1}$ нм	1,120(15)	1,124(15)
$r(\text{P}-\text{C}), 10^{-1}$ нм	1,732(3)	1,733(3)
$r(\text{C}_2\text{C}_3), 10^{-1}$ нм	1,413(41)	1,413(10)
$r(\text{C}_2\text{C}_4), 10^{-1}$ нм	1,384(56)	1,384(12)
$r_{\text{CP}}(\text{C}-\text{C}), 10^{-1}$ нм	1,393(3)	1,399(3)
$\Delta r(\text{C}-\text{C}), 10^{-1}$ нм	0,029(98)	0,029(23)
$\angle \text{CPC}$, град.	101,0(1,8)	101,1(3)
$\angle \text{PCO}$, град.	124,4(3,3)	124,4(6)
$\angle \text{C}_2\text{C}_3\text{C}_4$, град.	123,7(12,7)	123,7(7)
$\angle \text{C}_2\text{C}_4\text{C}_1$, град.	122,5(3,6)	122,8(8)

Совместный анализ позволяет судить о том, что есть различие в длинах связей C_2-C_3 и C_3-C_4 молекулы фосфабензола, хотя оно находится на грани ошибки эксперимента. Только электрографическое исследование приводит к очень большим ошибкам в определении $\Delta r(\text{C}-\text{C})$. Существенно повышается точность определения малых углов, особенно $\angle \text{C}_2\text{C}_3\text{C}_4$.

Рассматривая совместный анализ данных электрографии и спектроскопии, следует отметить, что даже частичная спектроско-

пическая информация очень полезна при электронографических исследованиях. Данные колебательной и вращательной спектроскопии дает возможность определять симметрию молекул — линейность, плоскостность, наличие центра симметрии и др. Это существенно помогает при электронографических исследованиях. Уже установилось, что знание гармонического силового поля позволяет рассчитывать амплитуды колебаний и вводить поправки на эффект сокращения. Наличие вращательных постоянных помогает сделать выбор из ряда моделей, удовлетворяющих электронографическому эксперименту.

7.8. Некоторые стереохимические результаты электронографических исследований

В настоящее время имеются данные для более чем 1000 молекул различных классов соединений, изученных методом газовой электронографии. В области неорганических соединений получены основные геометрические параметры для молекул галогенидов, оксидов, оксигалогенидов, солей кислородных кислот и комплексных соединений. Эти данные позволили выявить важные закономерности, связывающие положение элемента в Периодической системе и валентные состояния атома элемента, которые определяют конфигурацию связей атома. В галогенидах первой группы найдена структура димеров. Так, в молекуле Li_2Cl_2 определены расстояния $r(\text{Li}-\text{Cl})$ и $r(\text{Cl}\cdots\text{Cl})$. В предположении плоской конфигурации (конфигурация ромба) можно вычислить все валентные углы. Галогениды бора BX_3 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) имеют плоскую конфигурацию. Однако в галогенидах алюминия, галлия и индия преобладают димеры A_2X_6 , обладающие симметрией D_{2d} . Атомы X и A образуют цикл

 . Исследование Al_2Cl_6 при повышенных

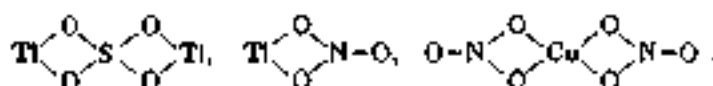
температурах показало, что в парах присутствовал преимущественно мономер AlCl_3 симметрии D_{3h} . Галогениды четвертой группы имеют тетраэдрическую конфигурацию молекул типа AX_4 , пятой группы — пирамидальную для тригалогенидов типа AX_3 и тригональнопирамидальную для пентагалогенидов типа AX_5 , шестой группы — угловую для молекул типа AX_2 , неправильного тетраэдра для AX_4 и правильного октаэдра для AX_6 , седьмой группы — плоскую T -образную для молекул типа AX_3 и тетрагональнопирамид

дальнюю для AX_3 . Изучены также тримеры и тетрамеры некоторых галогенидов.

При изучении фторидов ксенона найдено, что молекула XeF_2 — линейная, XeF_4 — плоская, с квадратным расположением атомов фтора, XeF_6 — неправильный октаэдр.

Оксиды элементов в парах могут содержать мономеры, димеры, тримеры и другие полимеры. Валентное состояние двухкоординированного атома кислорода в простейших оксидах характеризуется валентным углом, изменяющимся от $104,5^\circ$ в H_2O до 118° в Cl_2O и $ClO_2-O-ClO_2$ и далее до $\sim 140^\circ$ в Al_2O , Li_2O и Tl_2O . Полимерные оксиды образуют циклы. Так, в $(WO_3)_2$ шестичленный цикл $(WO)_2$ имеет конфигурацию «кресло», в молекуле $(MoO_3)_2$ шестичленный цикл $(MoO)_2$ практически плоский.

Важным стереохимическим результатом являются данные для солей кислородных кислот типа Tl_2SO_4 , Ce_2SO_4 , $Cu(NO_3)_2$, $TlNO_3$ и др. В этих молекулах, по-видимому, атомы металлов участвуют в образовании циклов:

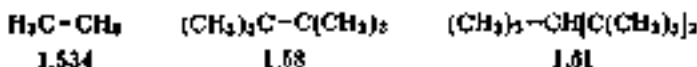


В комплексных соединениях изменяются валентные состояния атомов донора и акцептора. Например, рассмотрим данные для комплексов $(CH_3)_3N \cdot A$ ($A = BF_3$ и BCl_3):

	$(CH_3)_3N \cdot BF_3$	$(CH_3)_3N \cdot BCl_3$	BF_3	BCl_3	$N(CH_3)_3$
$B-X$, 10^{-2} см	1,354(6)	1,839(4)	1,313(1)	1,742(4)	—
$\angle XBN$, град.	113,1(0,9)	110,8(0,3)	120	120	—
$N-C$, 10^{-2} см	1,468(10)	1,495(4)	—	—	1,454(2)
$\angle CNC$, град.	108,6(0,7)	103,7(0,6)	—	—	110,6(0,6)
$B-N$, 10^{-2} см	1,664(11)	1,659(6)	—	—	—

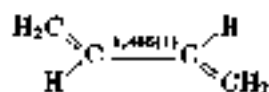
Наиболее существенные изменения при комплексообразовании жонглились группы BX_3 : уменьшается угол $\angle XBX$ и удлиняется связь $B-X$.

В области органических и элементоорганических соединений с помощью электроннографических исследований выявлены эффекты взаимного влияния атомов в молекуле. В углеводородах наблюдалось значительное увеличение длины связи $r(C-C)$ под влиянием стерических взаимодействий, 10^{-1} нм:

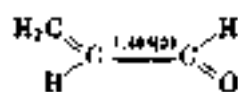


7 Физические методы исследования в химии

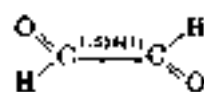
В сопряженных углеводородах найдено увеличение связи $\text{C}-\text{C}$ в ряду, 10^{-1} нм:



бутадиен



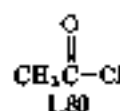
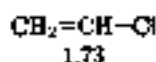
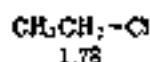
акролен



глиоксаль

Длина связи углерод — галоген зависит от числа атомов галогена, связанных с данным атомом углерода. Так, при переходе от CF_4 к $(\text{CH}_3)_3\text{CF}$ $r(\text{C}-\text{F})$ увеличивается от $1,319(5) \cdot 10^{-1}$ до $1,435(8) \cdot 10^{-1}$ нм.

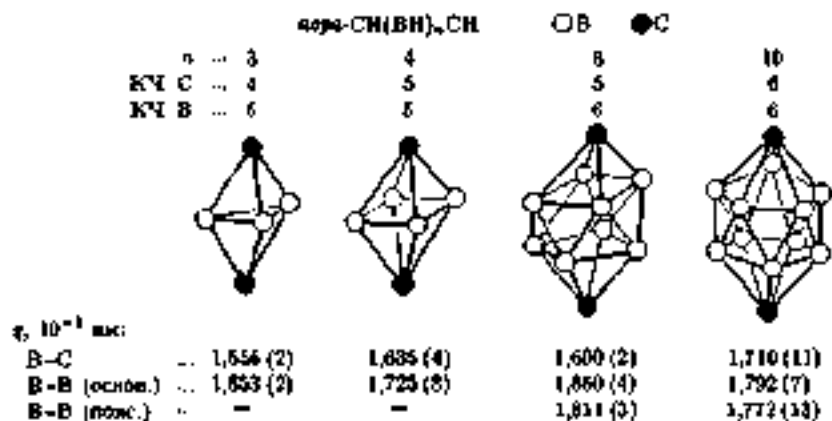
Имеется большое число структурных данных, которые позволяют установить закономерности в изменении длин связей углерод — элемент в зависимости от валентного состояния атома углерода. Однако при этом выявлены факты, которые трудно объяснить на основе широко распространенных концепций. Так, для связи $r(\text{C}-\text{Cl})$ в отдельных молекулах получены следующие данные, 10^{-1} нм:



Увеличение $r(\text{C}-\text{Cl})$ в ацилхлориде противоречит представлениям о сопряжении.

Интересна проблема конформаций молекул. В молекулах *n*-бутана $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ и 1,2-дифторэтана $\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{F}$ транс-конфигурация не является абсолютно преобладающей. В парах веществ транс-конформеры присутствуют в количествах соответственно $\sim 53,5$ и $\sim 10\%$. Определение состава позволило оценить ΔG° (транс) = 2,06(0,92) кДж/моль для *n*-бутана, а на основе температурной зависимости состава 1,2-дифторэтана рассчитаны ΔE (транс) = -0,398 кДж/моль и $\Delta S^\circ = 5,87$ кДж/(моль · К).

Методом газовой электростатической спектроскопии определены геометрические параметры нового класса соединений — карборанов общей формулы $\text{C}_2\text{B}_n\text{H}_{n+2}$ ($n = 3, 4, 8, 10$). В молекулах этих соединений атомы углерода и бора имеют необычно высокие координационные числа (до шести в $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$). Остаток этих молекул построен в форме полиэдра (рис. 7.17). Сопоставление данных для молекул пара-карборанов показывает, что увеличение координационных чисел (КЧ) атомов С

Рис. 7.17. Структура карборанов para- $\text{C}_n\text{H}(\text{BH})_n\text{CH}_3$

в B сопровождается относительно закономерным удлинением связи B-C. Однако для связей B-B такая закономерность отсутствует. Связь B-B в основании пирамиды с атомом C в вершине, т. е. B-B (основ.), при переходе от $n = 3$ к $n = 4$ значительно укорачивается от $1,853 \cdot 10^{-1}$ до $1,723 \cdot 10^{-1}$ нм, а затем снова удлиняется при $n = 8$ и укорачивается при $n = 10$.

* * *

Методы микроволновой вращательной спектроскопии, чисто вращательных спектров комбинационного рассеяния (КР) и газовой электрографии являются, в основном, методами определения геометрического строения свободных молекул, т. е. молекул в газовой фазе при относительно малом давлении.

Некоторое исключение составляет метод КР, поскольку иногда используются давления паров веществ до 10^5 Па. Тем не менее, структурную информацию, получаемую этими методами, можно отнести к молекулам, взаимодействия между которыми пренебрежимо мало.

Наибольшее применение имеют методы микроволновой вращательной спектроскопии и газовой электрографии. Ограничения методов состоит в том, что эффективным является исследование лишь относительно простых молекул, т. е. молекул с относительно небольшим числом атомов и геометрических параметров. Ме-

тодом микроволновой спектроскопии возможно исследование лишь полярных молекул ($\mu \neq 0$) при достаточном для решения структурной задачи числе изотопозамещенных производных. В методе газовой электронографии трудности определения структуры молекулы возникают в том случае, если в молекуле различные независимые расстояния близки между собой или если вклад в рассеяние каких-либо пар атомов слишком мал.

В настоящее время развиваются совместные электронографические и спектроскопические исследования, в которых используются данные колебательной спектроскопии о силовом поле для расчета поправок к данным микроволновой вращательной спектроскопии и газовой электронографии. При совместном исследовании преодолевается ряд перечисленных трудностей и получают более надежные результаты.

Структурные данные используются для выявления закономерностей, связывающих геометрию молекул и их химическое строение. На этой основе возможны проверка и дальнейшее развитие представлений о строении вещества.

Контрольные вопросы и задания

Глава 5

1. Почему одним из основных условий получения микроволнового вращательного спектра молекул является наличие электрического дипольного момента?
2. Как уравнения для энергии вращения линейных молекул и молекул типа симметричного волчка зависят от вращательных постоянных и квантовых чисел, характеризующих вращение молекул?
3. Как вводится классификация уровней энергии для молекул типа симметричного волчка?
4. Опишите эффект Штарка для линейных молекул, для молекул типов симметричного волчка и асимметричного волчка.
5. В чем состоит принципиальная схема радиоспектрометра? Какие условия проведения эксперимента? Что дает введение штарковского электрода?
6. Как используется изотопное замещение при определении геометрического строения?
7. Выведите уравнения Крейтцена для линейных молекул.

8. Каковы особенности определения координат атомов, находящихся на близком расстоянии от центра масс или главной оси инерции?
9. В чем выражается взаимосвязь вращения и колебания молекул?
10. В чем состоит физический смысл определяемых величин r_e , r_0 , r_g и r_z ?
11. Как определяют значения проекции электрического дипольного момента молекул методом микроволновой спектроскопии? Как определяют направление дипольного момента молекул?
12. Как определяют барьеры внутреннего вращения метильных групп?

Глава 6

13. Назовите условия изменения величины поляризуемости молекул в методе КР.
14. Изобразите схематично энергетические переходы в молекуле при комбинационном рассеянии света. В чем состоит отличие чисто вращательных спектров КР от колебательно-вращательных спектров КР?
15. Опишите схему эксперимента и условие его проведения при изучении чисто вращательных спектров КР. Какова роль лазеров в эксперименте КР?
16. Каковы правила отбора в чисто вращательных спектрах КР? Каково их отличие от вращательных спектров в ИК и микроволновой областях?
17. Каковы особенности чисто вращательных спектров КР для молекул симметрии $D_{\infty h}$?
18. Приведите примеры исследованных молекул.

Глава 7

19. Назовите условия задачи рассеяния пучка электронов молекулой.
20. Чем определяется значение атомной амплитуды рассеяния?
21. На какие составляющие можно разделить полную интенсивность рассеяния молекулой?
22. Как используется преобразование Фурье в методе газовой электронографии?

23. Каков характер зависимости приведенной молекулярной составляющей интенсивности рассеяния от геометрических и динамических параметров, т. е. от межъядерных расстояний и средних амплитуд колебаний пар атомов?
24. Как зависит амплитуда колебаний от температуры?
25. Каков физический смысл определяемых параметров межъядерных расстояний в уравнении для кринок $sM(s)$?
26. Сопоставьте параметры межъядерных расстояний в молекулах, получаемые методами вращательной спектроскопии и газовой электронографии.
27. Приведите схему эксперимента и перечислите условия его проведения в методе газовой электронографии.
28. Перечислите возможности и ограничения в определении структуры молекул методом газовой электронографии.

Часть четвертая

Методы колебательной ИК и КР спектроскопии

Колебательные спектры молекул экспериментально изучаются методами инфракрасной (ИК) спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света. Эти спектры связаны с переходами между колебательными энергетическими состояниями или, в классической интерпретации, с колебаниями атомных ядер относительно равновесных положений и определяются строением молекулы.

Колебательные спектры являются чрезвычайно специфическими и чувствительными характеристиками молекул, чем и объясняется широкое применение их в химических исследованиях. Колебательные частоты имеют порядок 10^{12} — 10^{14} Гц и совпадают с ИК диапазоном частот электромагнитного излучения. Этими частотами может модулироваться также рассеянное веществом электромагнитное излучение, например, в видимой или ультрафиолетовой (УФ) областях, что и дает эффект КР света.

Тепловое ИК излучение было открыто У. Гершелем еще в конце XVIII в., а ИК спектры поглощения молекул впервые были получены лишь в начале XX в. Эффект комбинационного рассеяния света веществом был сначала предсказан теоретически А. Селеклем, а экспериментально открыт Л. И. Мандельштамом и Г. С. Ландсбергом в СССР и независимо индийскими учеными Ч. В. Раманом и К. С. Кришнаном в 1928 г.¹⁾

Достоинством методов колебательной спектроскопии является то, что они допускают исследование практически любого неорганического или органического вещества в любом агрегатном состоянии: газе, жидкости, растворах, кристаллах или аморфной фазе. Для получения спектра требуются миллиграммовые образцы, причем вещество обычно полностью сохраняется в неизменном состоянии. Имеются методики и приспособления, позволяющие получать колебательные спектры микро- и макрообъектов без сбора и приготовления образцов.

¹⁾ В зарубежной литературе явсште КР света и спектры КР называют Раман-эффектом и Раман-спектры.

Теоретические основы колебательной спектроскопии

8.1. Квантовомеханическое представление колебательных спектров

Применения методов колебательной спектроскопии в химии требуют разной глубины знания теории колебательных спектров, которая разработана достаточно хорошо.

Колебательные энергетические уровни молекулы можно получить решением соответствующей квантовомеханической задачи. Вообще говоря, состояния молекулы как единой системы из ядер и электронов описываются полной волновой функцией Ψ . Квантовомеханический оператор \hat{H} (гамильтониан) в волновом уравнении Шредингера

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (8.1)$$

определяющем энергию E стационарных состояний, включает члены, связанные с орбитальным и спиновым движением электронов; колебательным и вращательным движением ядерного скелета (поступательным движением можно пренебречь).

В приближении Борна—Оппенгеймера, учитывающем большое различие масс и подвижностей электронов и ядер, возможно прежде всего разделение электронного и ядерного движений, причем для волновых функций — с точностью до $(m/M)^{1/2}$, а для энергий — с точностью до $(m/M)^{1/4}$, где m — масса электронов, а M — масса ядер. Тогда можно записать: $\Psi = \Psi_e \Phi_n$ и $\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_n$, где Ψ_e и \hat{H}_e относятся только к электронному движению, а Φ_n и \hat{H}_n — только к движению ядер. В достаточно хорошем для многих целей приближении можно разделить также колебательное и вращательное движения ядерного скелета, т. е. представить $\Psi = \Psi_e \Phi_v \Phi_r$ и $\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_v + \hat{H}_r$, что дает возможность решать три уравнения вида (8.1) отдельно и находить соответственно энергии электронных, колебательных и вращательных состояний молекулы, составляющих полную энергию $E = E_e + E_v + E_r$.

Нам будет интересовать здесь результат решения только колебательного уравнения

$$\hat{H}_v \Psi_v = E_v \Psi_v. \quad (8.2)$$

Для рассмотрения колебательного движения требуется ввести координаты, которые описывали бы только относительные смещения ядер. Поступательное движение молекулы может быть описано тремя координатами, характеризующими положение центра масс, а вращательное движение — тремя координатами, в качестве которых могут быть выбраны углы Эйлера, описывающие ориентацию молекулы относительно внешней системы координат с началом в центре масс. В случае линейной молекулы ее ориентация полностью характеризуется двумя независимыми координатами. У двухатомной молекулы имеется лишь одна колебательная степень свободы ($n = 3 \cdot 2 - 5$, см. ниже), т. е. только одна координата $Q = \Delta r$, представляющая изменение межъядерного расстояния, от которой зависит колебательная волновая функция. Для N -атомной молекулы можно ввести $n = 3N - 5$ (для линейной $3N - 5$) таких координат Q_k , что каждая из них полностью характеризует смещение ядер относительно равновесных положений в каком-то одном основном колебательном состоянии. Это так называемые нормальные координаты, определение которых будет рассмотрено ниже.

При использовании нормальных координат колебательную волновую функцию и колебательную энергию N -атомной молекулы можно представить соответственно:

$$1 \quad \text{как произведение } \Psi_v = \prod_{k=1}^n \Psi_k(Q_k) \text{ и сумму } E_v = \sum_{k=1}^n E_k(v_k).$$

В гармоническом приближении Ψ_k и E_k — собственные функции и собственные значения операторов \hat{H}_{v_k} , зависящих только от одной координаты Q_k :

$$\hat{H}_{v_k} = -\frac{1}{2} \hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} \right) + \frac{1}{2} \lambda_k Q_k^2, \quad (8.3)$$

где $\hbar = h/2\pi$; h — постоянная Планка; $\lambda_k = 4\pi^2 \nu_k^2$; ν_k — частота, с^{-1} .

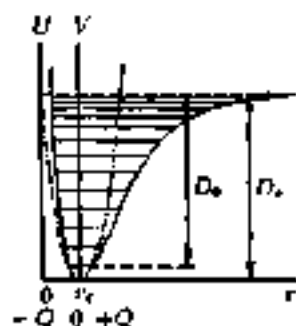


Рис. 8.1. Качественная потенциальная кривая $U(r)$ двухатомной молекулы с системой колебательных энергетических уровней и параболическая функция $V(Q) = \frac{1}{2}k_e Q^2$ гармонического осциллятора (штрих-пунктир)

Этот оператор приводит к уравнению Шредингера для гармонического осциллятора, решение которого известно. Его собственные значения энергии:

$$E_k(\nu_k) = h\nu_{el} \left(\nu_k + \frac{1}{2} \right), \quad (8.4)$$

где $\nu_k = 0, 1, 2, 3, \dots$ — колебательное квантовое число, а ν_{el} — колебательная постоянная.

Для двухатомных молекул индекс k везде можно опустить, считая $Q = \Delta r$, а постоянная $\nu_e = (\lambda/2\pi)\sqrt{k_e/\mu}$, т. е. совпадает с выражением классической частоты гармонических колебаний. Здесь $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ — приведенная масса двухатомной молекулы с ядрами, имеющими массы m_1 и m_2 ; k_e — гармоническая силовая постоянная, представляющая вторую производную функции потенциальной энергии в точке равновесия, т. е. $k_e = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right)_{r=r_e}$ или, что то же, $k_e = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q^2} \right)_{Q=0}$. Потенциальная кривая для реальной двухатомной молекулы приближенно аппроксимируется функцией Морзе

$$U(r) \approx D_e \left(1 - e^{-\beta(r-r_e)} \right)^2, \quad (8.5)$$

где D_e и β — постоянные.

Вместе с параболической функцией гармонического осциллятора эта функция показана на рис. 8.1. Система уровней энергии реально является сходящейся к диссоциационному пределу, а не системой равноотстоящих уровней, согласно формуле (8.4), получающейся в гармоническом приближении.

Колебательная энергия многоатомной молекулы в гармоническом приближении является функцией n колебательных квантовых чисел v_k :

$$E_v(v_1, v_2, v_3, \dots, v_n) = \sum_{k=1}^n h\nu_{ek} \left(v_k + \frac{d_k}{2} \right), \quad (8.6)$$

где d_k - степень вырождения (может равняться 1, 2, 3) колебательного состояния, которое считается одним раз, т. е. при наличии вырождений $n < 3N - 6$ (или $3N - 5$).

Волновая колебательная функция многоатомной молекулы как произведение волновых функций гармонического осциллятора имеет вид

$$\Psi_v = N_v \left[\prod_{k=1}^n H_{v_k}(Q_k^0) \right] \exp \left(-\frac{1}{2\hbar} \sum_{k=1}^n (\lambda_k^{1/2} Q_k^2) \right),$$

где N_v - нормировочный множитель; H_{v_k} - полином Эрмита; $Q_k^0 = Q_k (\lambda_k^{1/2}/\hbar)^{1/2}$.

Вырожденные состояния совпадают по энергии, но характеризуются разными волновыми функциями (разных координат).

Таким образом, у многоатомной молекулы имеется набор колебательных состояний с определенной энергией, зависящей от n колебательных квантовых чисел v_k , характеризуемых колебательной волновой функцией, зависящей от всех $3N - 6$ (или $3N - 5$) колебательных координат.

В качестве примера для молекулы воды на рис. 8.2 показана система достаточно низко лежащих колебательных уровней энергии, а точнее *термоны* в единицах волновых чисел (см^{-1}), получающихся при делении энергии на hc (c - скорость света). Трехатомная молекула воды имеет три колебательные степени свободы и ее энергетические уровни зависят от трех квантовых чисел: v_1, v_2, v_3 . Когда все v_k равны нулю, имеется уровень нулевой колебательной энергии, которая, однако, согласно уравнению (8.6) не равна нулю. Нулевой уровень молекулы воды

$$E_v(0, 0, 0) = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^3 h\nu_{ek},$$

что соответствует $\sim 4502 \text{ см}^{-1}$.



Рис. 8.2. Нижние энергетические термы $E(v_1, v_2, v_3)/hc$ (см⁻¹), типы возможных переходов и основные частоты ω_i (см⁻¹) молекулы H₂O (смещение ядер, относительные нормальные координаты Q_k , показаны на рис. 9.2)

Уровни, характеризуемые набором квантовых чисел, из которых только одно имеет значение 1, а остальные равны нулю, называются *главными* или *фундаментальными*. Если какое-то одно квантовое число v_k имеет значение > 1 , а остальные равны нулю, то уровень называется *обертонным* (первым обертонным при $v_k = 2$, вторым при $v_k = 3$ и т. д.). Наконец, когда два или более квантовых чисел, характеризующих уровень, отличны от нуля, уровень называют *составным* или *комбинированным*.

Колебательный спектр вещества наблюдается при поглощении им ИК излучения или при комбинационном рассеянии света, когда в результате взаимодействия молекул с фотонами $h\nu$ происходит изменения колебательных состояний, т. е. молекулы переходят на другие уровни энергии. Разность энергий состояний, между которыми происходит переход, равна согласно соотношению Бора

$$\Delta E = h\nu = hc\omega$$

где ν — частота поглощаемого (или испускаемого) излучения.

Разные типы возможных переходов также для молекулы H₂O показаны на рис. 8.2. Волновое число поглощенного ИК излучения ω (см⁻¹) при каком-то переходе выражается просто как разность

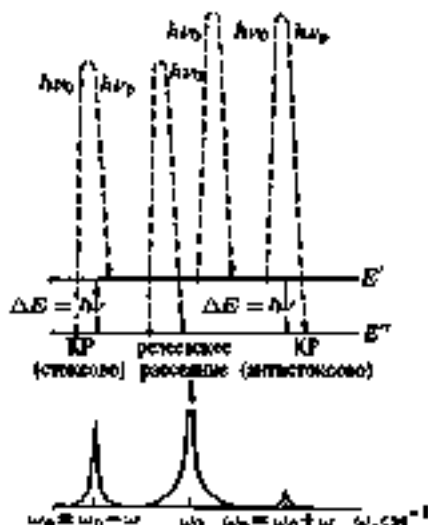


Рис. 8.3. Схема возбуждения линий рэлеевского и комбинационного рассеяния

соответствующих термов — более высокого $E'/(hc)$ и более низкого $E''/(hc)$:

$$\omega = \frac{E' - E''}{hc} \quad \begin{array}{l} \text{волновое } \omega \\ \text{число } \omega \end{array} \quad (8.3)$$

На рис. 8.2 приведены, например, волновые числа основных переходов (ω_k) молекулы H_2O .

В спектрах КР (см. гл. 6) волновое число ω , соответствующее разности колебательных термов, измеряют как абсолютную величину разности волновых чисел возбуждающего излучения ω_0 и рассеянного излучения ω_p в соответствии со схемой, показанной на рис. 8.3:

$$\omega = \frac{E' - E''}{hc} = \frac{\nu}{c} = |\omega_0 - \omega_p|.$$

Согласно этой схеме молекула, взаимодействуя с фотоном монохроматического излучения $h\nu_0 = hc\omega_0$, сначала возбуждается до какого-то неустойчивого, так называемого виртуального, состояния. Затем она может отдавать этот фотон, не обменявшись с ним энергией, т. е. возвращается в исходное состояние. — это рэлеевское рассеяние света. Возможно, однако, заимствование молекулой части

энергии фотона, т. е. отдается фотон меньшей энергии, а молекула переходит на более высокий по сравнению с исходным энергетический уровень E'' , — это стоксово КР. Если молекула уже находилась в возбужденном состоянии E' , то при взаимодействии с фотоном она может отдавать часть своей энергии, рассеивая фотон большей энергии и переходя на более низкий энергетический уровень E'' , — это антистоксово КР. В связи с меньшей заселенностью более высоких уровней и соответствии с тепловым распределением молекул антистоксовых переходов и единицу времени происходит меньше, чем стоксовых, так что интенсивность стоксовых линий КР намного больше и обычно регистрируют именно такие спектры КР. Они расположены с красной стороны, т. е. со стороны больших длин волны или меньшей частот от релеевской линии.

В принципе, не обязательно все переходы между различными уровнями возможны. Правила отбора разрешенных переходов, как и интенсивность соответствующих им полос в спектре, определяются свойствами волновых функций Ψ_v , характеризующих состояния, между которыми происходит переход, и квантово-механическими операторами собственного или наведенного дипольного момента, которые совпадают с классическими величинами этих электрических моментов.

В ИК спектре поглощения интенсивность пропорциональна вероятности, т. е. и квадрату момента перехода $|M_v|^2$:

$$M_v = \int \Psi_v^* \hat{\mu} \Psi_0^* d\tau_0, \quad (8.7)$$

где $\hat{\mu}$ — оператор электрического дипольного момента, являющийся функцией колебательных координат.

Имея в виду связь момента с его проекциями на оси координат,

$$|M|^2 = |M_x|^2 + |M_y|^2 + |M_z|^2,$$

можно записать также составляющие

$$\left. \begin{aligned} M_x &= \int \Psi_v^* \mu_x \Psi_0^* d\tau, \\ M_y &= \int \Psi_v^* \mu_y \Psi_0^* d\tau, \\ M_z &= \int \Psi_v^* \mu_z \Psi_0^* d\tau, \end{aligned} \right\} \quad (8.8)$$

которые являются определенными интегралами по всему координатному пространству, т. е. числами, и не меняются при выполнении операций симметрии.

Чтобы переход между состояниями Ψ'_0 и Ψ''_0 был возможен, по крайней мере, одна из составляющих M_x , M_y , M_z должна быть отлична от нуля. Интенсивность же зависит от значения этих составляющих. Если в приближении малых колебаний (смещений) провести разложение μ_x (μ_y , μ_z) в ряд по степеням Q_k около положения равновесия, то, опуская выкладки и пренебрегая высшими членами разложения, для перехода между состояниями $\Psi'_0(Q_k)$ и $\Psi''_0(Q_k)$ имеем

$$M_y = \left(\frac{\partial \mu_y}{\partial Q_k} \right)_0 \int \Psi''_0(Q_k) Q_k \Psi'_0(Q_k) dQ_k \quad (8.9)$$

(и аналогичные выражения для M_x и M_z). Таким образом, чтобы переход был возможен, хотя бы одна из производных:

$$\left(\frac{\partial \mu_x}{\partial Q_k} \right)_0, \quad \left(\frac{\partial \mu_y}{\partial Q_k} \right)_0, \quad \left(\frac{\partial \mu_z}{\partial Q_k} \right)_0$$

должна быть не равна нулю.

В спектрах КР интенсивность также пропорциональна вероятности перехода, но она зависит от оператора наведенного дипольного момента. В этом случае

$$M_0 = \mathbf{A} \mathbf{E},$$

где \mathbf{E} — напряженность поля возбуждающего электромагнитного излучения, а матрица

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix}.$$

Матричные элементы момента перехода будут включать интегралы вида

$$A_{mn} = \int \Psi''_0^* \alpha_{mn} \Psi'_0 d\tau \quad (m, n = x, y, z). \quad (8.10)$$

Поскольку для компонентов тензора поляризуемости справедливо равенство $\alpha_{mn} = \alpha_{nm}$, имеются шесть независимых величин A_{mn} . Чтобы переход в КР был разрешен, по крайней мере один из этих

ности матричных элементов должен быть отличен от нуля. В приближении малых смещений можно прийти к выражению для A_{mn} , аналогичному (8.9),

$$A_{mn} = \left(\frac{\partial \alpha_{mn}}{\partial Q_k} \right)_0 \int \Psi_n''(Q_k) Q_k \Psi_m''(Q_k) dQ_k \quad (8.11)$$

и, чтобы переход между уровнями с $\Psi_n''(Q_k)$ и $\Psi_m''(Q_k)$ оказался возможным, хотя бы одна из шести производных $\left(\frac{\partial \alpha_{mn}}{\partial Q_k} \right)_0$ должна отличаться от нуля.

Примерно отбора дипольных переходов с учетом симметрии волновых функций:

$$\Delta v_k = 1.$$

Важно заметить, что, как и в двухатомной молекуле, при таком правиле отбора частота ν_k перехода между уровнями v_k и $v_k + 1$ совпадает с колебательной постоянной ν_{ck} :

$$\nu_k = \frac{E(v_k + 1) - E(v_k)}{h} = \frac{h\nu_{ck} \left(v_k + 1 + \frac{1}{2} \right) - h\nu_{ck} \left(v_k + \frac{1}{2} \right)}{h} = \nu_{ck}, \quad (8.12)$$

т. е. с классической частотой гармонического колебания, описываемого координатой Q_k .

Для реальных молекул из-за анигармоничности колебаний такого совпадения нет и возможны также другие переходы при $\Delta v = 2, 3, \dots$ или одновременном изменении сразу нескольких квантовых чисел v_1, v_2 , однако их интенсивность обычно много слабее основных переходов.

На рис. 8.2, кроме системы колебательных уровней энергии, стрелками показаны возможные в принципе типы переходов. Переходы с нулевого уровня энергии на уровни с одним из $v = 1$ (остальные $v = 0$) называются основными и дают в спектре основные или фундаментальные частоты. Переходы с нулевого уровня на уровни с одним из $v = 2, 3, \dots$ (остальные $v = 0$) называют обертонами и дают в спектре более слабые полосы обертонов (первого, второго и т. д. основных частот (приблизительно с удвоенным, утроенным и т. д. значениями). Переходы на уровни с несколькими v , отличными от нуля, называют составными или калитрированными и дают составные (комбинированные) частоты также обычно с малой интенсивностью. Наконец, переходы с уровней, у которых одно

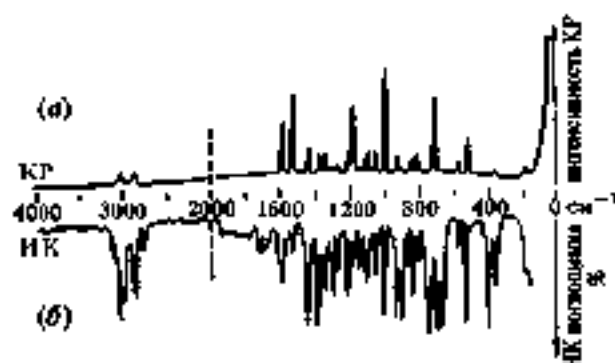


Рис. 8.4. Спектры комбинационного рассеяния (а) и ИК поглощения (б) жидкого бензена c1ccccc1

(или несколько) $\nu > 0$, на еще более высокие уровни называют «горячими» и дают в спектре «горячие» полосы.

Относительная интенсивность полос спектра для различных типов переходов зависит от заселенности колебательных состояний или уровней. Согласно Больцмановскому распределению

$$N(\nu) = nN \exp(-E(\nu)/kT) \quad (8.13)$$

и при комнатной температуре наиболее заселенным является уровень нулевой колебательной энергии. Соответственно этому наиболее интенсивны в спектре полосы основных или фундаментальных частот.

Таким образом, колебательный спектр многоатомной молекулы представляет набор основных частот ν_0 (в общем случае в числе $3N - 6$ или менее, если какие-то основные переходы запрещены) с определенным распределением интенсивности и наложением спектра обертонов ν_{0k} , составных частот $\nu_{\mu\nu} \pm \nu_{\lambda\sigma}$ ($\mu, \nu = 0, 1, 2, 3, \dots$) и «горячих» полос.

На рис. 8.4 приведены примеры сложных по виду ИК и КР спектров жидкого бензена в диапазоне частот, доступном для исследования на обычных серийных спектрометрах средней разрешающей силы.

8.2. Основы классической теории колебательных спектров

Молекулы, строго подчиняясь законам квантовой механики, относятся к таким системам, что некоторые аспекты их поведения достаточно хорошо описываются в классическом приближении. Это относится, в частности, к колебаниям их ядерного скелета.

В настоящее время по классической схеме широко проводятся расчеты не только частот и форм колебаний — прямая колебательная задача, но и силовых постоянных (коэффициентов функции потенциальной энергии) — обратная колебательная задача, а также интенсивности колебательных спектров и электрические параметры — соответственно прямая и обратная электрооптические задачи.

Для решения колебательной задачи в качестве физической модели берут систему точечных масс, связанных между собой упругими силами, и используют какое-либо известное из теоретической физики уравнение движения в частных производных (в форме Лагранжа и Гамильтона). Составление уравнения требует знания выражений кинетической энергии T и потенциальной энергии V через обобщенные координаты или сопряженные с ними импульсы (или обобщенные силы).

Возьмем систему из N -связанных материальных точек. Для описания ее внутренних колебаний вводится $n = 3N - 6$ (или $3N - 5$) обобщенных, например, естественных координат q_i , $i = 1, 2, \dots, n$. В этих координатах

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n t_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j, \quad V = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n f_{ij} q_i q_j, \quad (8.14)$$

где t_{ij} — коэффициенты кинетической энергии, являющиеся функциями масс и геометрических параметров равновесной конфигурации системы; f_{ij} — силовые постоянные, равные вторым производным потенциальной энергии ($\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j}$) в точке равновесия, т. е. первые не равные нулю коэффициенты разложения функции потенциальной энергии в ряд по степеням малых смещений около положения равновесия (гармоническое приближение).

Можно представить выражения кинетической и потенциальной энергии (8.14) также в матричной записи:

$$T = \frac{1}{2} \{\dot{q}\} \mathbf{T} \|\dot{q}\|, \quad V = \frac{1}{2} \{q\} \mathbf{F} \|q\|, \quad (8.15)$$

где фигурные скобки $()$ представляют строчную матрицу; прямые скобки $||$ — столбцовую матрицу; $\mathbf{T} = [t_{ij}]$ и $\mathbf{F} = [f_{ij}]$ — квадратные симметрические матрицы коэффициентов кинетической и потенциальной энергии соответственно.

Теперь из выражений (8.14) или (8.15) можно составить функцию Лагранжа

$$L = T - V$$

и подставить ее в уравнение движения в форме Лагранжа

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0,$$

что приводит к системе n -линейных дифференциальных уравнений второго порядка:

$$\sum_{j=1}^n (t_{ij} \ddot{q}_j + f_{ij} q_j) = 0.$$

Приняв известное решение дифференциального уравнения гармонических колебаний:

$$q_j = l_j \cos(\sqrt{\lambda} t + \delta)$$

(где l_j — амплитуда; $\sqrt{\lambda} = 2\pi\nu$; ν — частота; t — время; δ — фаза), получают в интегральной форме систему уравнений:

$$\sum_{j=1}^n (f_{ij} - \lambda t_{ij}) l_j = 0$$

или в матричной записи:

$$(\mathbf{F} - \lambda \mathbf{T}) ||l|| = 0, \quad (8.16)$$

где $||l||$ — матрица-столбец амплитуд изменения координат q_j .

Чтобы эта однородная система линейных уравнений имела нетривиальные решения относительно амплитуд $||l||$, необходимо и достаточно, чтобы ее определитель равнялся нулю, т. е.

$$|\mathbf{F} - \lambda \mathbf{T}| = 0, \quad (8.17)$$

или в развернутом виде:

$$\begin{vmatrix} f_{11} - \lambda t_{11} & f_{12} - \lambda t_{12} & \dots & f_{1n} - \lambda t_{1n} \\ f_{21} - \lambda t_{21} & f_{22} - \lambda t_{22} & \dots & f_{2n} - \lambda t_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ f_{n1} - \lambda t_{n1} & f_{n2} - \lambda t_{n2} & \dots & f_{nn} - \lambda t_{nn} \end{vmatrix} = 0.$$

Раскрывая этот определитель, получим уравнение n -ного порядка относительно λ , решение которого дает n корней $\lambda_k = 4\pi^2\nu_k^2$ ($k = 1, 2, \dots, n$), т. е. квадраты всех частот колебаний ν_k выбранной моды. Подстановка каждого корня λ_k в уравнение (8.16) и решение системы линейных уравнений дает k -тый набор амплитуд I_j ($j = 1, 2, \dots, n$) или $\|I\|^{(k)}$, т. е. смещения или форму колебания с частотой ν_k . Такие колебания, при которых все смещения атомов или изменения всех n естественных координат q_i происходят с одной частотой ν_k и в определенной фазе δ_k , называются нормальными колебаниями. Для описания каждого нормального колебания можно, в принципе, ввести одну новую (нормальную) координату Q_k .

Систему (8.16) можно переписать в виде уравнения

$$F\|I\| = \lambda T\|I\|.$$

Составим на всех столбцах $\|I\|^{(k)}$ ($k = 1, 2, \dots, n$) квадратную матрицу L , а из всех корней λ_k диагональную матрицу A . Тогда получим полное матричное уравнение

$$FL = TLA. \quad (8.16)$$

Если провести нормировку каждого набора амплитуд $\|I\|^{(k)}$ с помощью множителя

$$N_k = \sqrt{\frac{\lambda_k}{(I)^* A F \|I\|^{(k)}}},$$

то составленная после этого полная матрица нормированных форм колебаний L представляет матрицу линейного преобразования нормальных координат:

$$\|q\| = L\|Q\|, \quad (8.19)$$

импульсном представлении: $T = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \tau_{ij} p_i p_j$ или в матричной записи $T = \frac{1}{2} (p) G || p ||$, где $G = [\tau_{ij}]$, а импульсы p сопряжены с обобщенными координатами q . При умножении векового уравнения (8.17) слева на эту обратную матрицу оно преобразуется в

$$\boxed{|GF - \lambda E| = 0} \quad (8.21)$$

или в развернутом виде:

$$\begin{vmatrix} d_{11} - \lambda & d_{12} & \dots & d_{1n} \\ d_{21} & d_{22} - \lambda & \dots & d_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ d_{n1} & d_{n2} & \dots & d_{nn} - \lambda \end{vmatrix} = 0,$$

где $d_{ij} = \sum_{k=1}^n \tau_{ik} f_{kj}$ — элементы матрицы произведения $D = GF$, а λ входит только в диагональные члены.

Полное колебательное уравнение (8.18) преобразуется к виду

$$\boxed{GFL = LA} \quad (8.22)$$

При заданной геометрической модели системы точечных масс элементы матрицы $G = [\tau_{ij}]$ вычисляются точно. Если также известна или просто выбрана в численном виде какая-то матрица F , то прямая колебательная задача решается однозначно.

Необходимо сразу заметить, что нахождение матрицы F встречает принципиальные трудности (см. гл. 11).

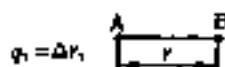
9.3. Практический расчет колебательных спектров

При расчете частот и форм нормальных колебаний или нормально-координатном анализе используют известные по электрографическим или микроволновым данным геометрические параметры. Если данное конкретное соединение этими методами экспериментально не исследовалось, то исходят из общих закономерностей и переноса параметров из родственных молекул.

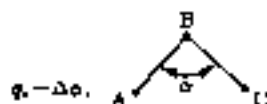
После того как геометрическая конфигурация модели молекулы задана, вводятся так называемые естественные внутренние координаты с учетом специфики внутримолекулярных сил и наличия

химических связей между атомами. В валентно-силовой схеме используют следующие виды естественных координат:

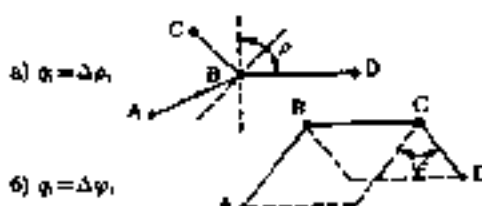
1) изменения межатомных расстояний по химическим связям (длины связей):



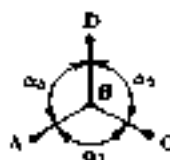
2) изменения валентных углов:



3) изменения двугранных углов:



При введении всех возможных для выбранной модели координат указанных видов (полная система естественных координат) их число может оказаться избыточным, т. е. превысит $\nu = 3N - 6$. Это связано с тем, что в плоских, объемных (типа тетраэдра, октаэдра и т. п.) и циклических структурах некоторые координаты являются линейно связанными. Например, в структуре



сумма изменений валентных углов α_i равна нулю: $\Delta \alpha_1 + \Delta \alpha_2 + \Delta \alpha_3 = 0$ и т. п.

Для решения колебательной задачи необходимо далее найти в численном виде матрицу кинетической энергии.

Легче всего кинетическая энергия колебаний системы связанных точечных масс может быть представлена как функция скоростей смещений атомов в декартовых координатах:

$$2T = \sum_{k=1}^n m_k (\dot{x}_k^2 + \dot{y}_k^2 + \dot{z}_k^2).$$

Координаты атома, смещенного из положения равновесия, могут быть представлены следующим образом:

$$x_k = x_{k0} + \Delta x_k,$$

$$y_k = y_{k0} + \Delta y_k,$$

$$z_k = z_{k0} + \Delta z_k,$$

где индекс 0 соответствует равновесному значению координаты; Δ — смещение.

Тогда, вводя для k -того атома трехмерный вектор r_k с компонентами Δx_k , Δy_k , Δz_k , можно записать

$$2T = \sum_{k=1}^n m_k r_k^2$$

или в матричном виде

$$2T = \{r\} M \{r\}, \quad (8.23)$$

где M — диагональная матрица кинетической энергии, элементами которой являются массы атомов m_k .

При малых колебаниях каждое смещение атома в декартовой системе координат можно представить как функцию естественных координат, используя разложение в степенной ряд и отбрасывая высшие члены, тогда

$$\Delta x_k = \sum_i a_{xi}^k q_i,$$

$$\Delta y_k = \sum_i a_{yi}^k q_i,$$

$$\Delta z_k = \sum_i a_{zi}^k q_i.$$

где коэффициенты $a_{xi}^k = (\frac{\partial x_k}{\partial q_i})_0$, $a_{yi}^k = (\frac{\partial y_k}{\partial q_i})_0$, $a_{zi}^k = (\frac{\partial z_k}{\partial q_i})_0$. Вводя трехмерные векторы a_k с компонентами a_{xi}^k , a_{yi}^k , a_{zi}^k , можно составить матрицу $A = [a_{ki}]$ линейного преобразования естественных координат:

$$\{r\} = A \{q\} \quad \text{или} \quad \{r\} = \{q\} \tilde{A}. \quad (8.24)$$

Подстановка (8.24) в (8.23) и сравнение с выражением кинетической энергии из (8.15)

$$2T = \{r\}M\|\dot{r}\| = \{q\}\tilde{A}M\|\dot{q}\| = \{q\}T\|\dot{q}\|$$

доказывает, что

$$T = \tilde{A}MA,$$

а элементы матрицы $T = [t_{ij}]$ имеют вид

$$t_{ij} = \sum_{k=1}^N m_k (a_{ki} \times a_{kj}),$$

Оказывается, гораздо проще сразу искать элементы матрицы $G = [g_{ij}]$, называемые *коэффициентами кинематического взаимодействия*

$$g_{ij} = \sum_{k=1}^N c_k (b_{ki} \times b_{kj}), \quad (8.25)$$

для чего необходимы трехмерные векторы $b_{i(j)k}$, являющиеся элементами матрицы B линейного преобразования декартовых координат смещений:

$$\|q\| = B\|r\| \quad \text{или} \quad \{q\} = \{r\}\tilde{B}. \quad (8.26)$$

Аналитические выражения векторов b для всех основных видов естественных координат q известны и приведены в специальной литературе по теории и расчету колебательных спектров молекул (см. список литературы), а величины c_k в уравнении (8.25) представляют обратные массы атомов, т. е. $c_k = 1/m_k$. Более того, выведены и табулированы в явном виде аналитические выражения самих коэффициентов кинематического взаимодействия g_{ij} (8.25) для пар (i, j) основных видов естественных координат, так что составление матрицы G в численном виде при заданной геометрической модели молекулы не встречает принципиальных затруднений (теперь обычно эта операция выполняется ЭВМ).

Как уже отмечалось принципиальные трудности встречаются при составлении матрицы F в численном виде, т. е. в нахождении силовых постоянных f_{ij} , называемых также *коэффициентами динамического взаимодействия*. В нулевом приближении их обычно

подбирают по литературным данным, переводя силовые постоянные для сходных структурных элементов из найденных ранее силовых полей других молекул. Так или иначе, при составлении в численном виде матриц G и F можно провести, решая уравнения (8.21) и (8.22), модельный расчет, который дает набор частот нормальных колебаний молекулы (ν_k), сопоставляемых далее с частотами экспериментально наблюдаемого колебательного спектра данного вещества, и относительные амплитуды изменения естественных координат при каждом нормальном колебании $||P||^{(k)}$, т. е. формы колебаний (или моды).

Отнесение наблюдаемых экспериментально основных колебательных частот представляет сопоставление каждой из них с какой-то формой колебания молекулы. Окончательная интерпретация колебательного спектра обязательно должна опираться на использование и анализ экспериментальных данных по ИК и КР спектрам и сопоставление их в рядах родственных соединений, т. е. именуется в виду: 1) активность колебаний и относительная интенсивность полос в ИК и КР спектрах, которые связаны со свойствами симметрии молекул; 2) степени депolarизации линий КР; 3) типы контуров вращательной структуры полос в ИК спектрах газов; 4) данные по спектрам изотопных разновидностей молекул; 5) данные по групповым частотам и некоторые другие.

Формы колебаний, как уже отмечалось, нужны и для решения прямой и обратной электрооптических задач. Согласно классической теории электромагнетизма, при изменении электрического дипольного момента системы с частотой ν может излучаться или поглощаться электромагнитное излучение данной частоты (длины волны). Собственный дипольный момент молекулы μ или его проекция могут быть представлены при малых колебаниях в виде разложения в степенной ряд по нормальной координате Q_k . Если отбросить высшие члены разложения, то можно говорить об изменении собственного дипольного момента с частотой ν_k , т. е. о появлении и зависимости интенсивности полос поглощения ИК излучения данной частоты от значения первой производной $(\frac{\partial \mu}{\partial Q_k})_0$ в точке равновесия. Изменение индуцированного световой волной дипольного момента $\Delta \mu$ происходит с частотой колебаний молекулы ν_k , модулированной частотой монохроматического излучения ν_0 , что и приводит, согласно классической теории, к комбинационному рассеянию света. Интенсивность КР зависит от значения первой про-

изводной поляризуемости $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k}\right)_0$, если иметь в виду, что поляризуемость α (ее компоненты) также можно представить степенным рядом и высшие члены отбросить.

Как при квантовомеханическом, так и при классическом подходе к рассмотрению интенсивностей и расчете их по любой схеме необходимо знать указанные производные. Эти производные могут быть представлены, как и сами нормальные координаты, в виде линейных комбинаций, но тоже производных μ (или α) по естественным координатам:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_k}\right)_0 = \left(\frac{\partial \mu}{\partial q_1}\right)_0 I_{k1} + \left(\frac{\partial \mu}{\partial q_2}\right)_0 I_{k2} + \dots + \left(\frac{\partial \mu}{\partial q_n}\right)_0 I_{kn}.$$

где I_{ki} — амплитуды, т. е. элементы k -того столбца $\|I\|^{(k)}$ матрицы I форм колебаний.

В матричной записи

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_k}\right)_0 = \left\{ \left(\frac{\partial \mu}{\partial q_i}\right)_0 \right\} \|I\|^{(k)}. \quad (8.27)$$

Элементы $\left(\frac{\partial \mu}{\partial q_i}\right)_0$ и $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_i}\right)_0$ могут быть приняты в качестве параметров, общих для всех нормальных колебаний молекулы, а производные $\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_k}\right)_0$ будут различаться только по форме колебания $\|I\|^{(k)}$. Практическое нахождение указанных производных основывается обычно на так называемой элементарно-оптической схеме. В ней собственный дипольный момент молекулы представляется как аддитивная векторная величина, складывающаяся из дипольных моментов μ_j отдельных химических связей в молекуле

$$\mu = \sum_j \mu_j e_j,$$

где e_j — направляющий вектор j -той связи.

Подстановка этого выражения дипольного момента в формулу (8.27) приводит к появлению производных $\left(\frac{\partial \mu_j}{\partial q_i}\right)_0$ по естественным координатам, которые вместе с μ_j образуют систему электрооптических параметров, входящих в линейные уравнения функциональной (F) зависимости производных:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_k}\right)_0 = F\left(\mu_j; \frac{\partial \mu_j}{\partial q_i}; \|I\|^{(k)}\right), \quad (8.28)$$

Аналогично, но несколько сложнее можно подойти к выражению производных $(\frac{\partial \mu}{\partial Q_k})_0$. Если набор электрооптических параметров установлен и рассчитаны формы колебаний, то можно находить соответствующие производные по нормальным координатам, которыми определяются абсолютные интенсивности полос основных тонов нормальных колебаний.

Обратная электрооптическая задача состоит в расчете электрооптических параметров по экспериментальным значениям интенсивностей полос в ИК и КР спектрах и рассчитанным формам нормальных колебаний. Эти параметры находят с точностью до знака, так как интенсивность пропорциональна квадрату модули соответствующих производных (см. разд. 8.1).

Симметрия молекул и нормальных колебаний

9.1. Общие представления о симметрии молекул

Под симметрией какого-либо предмета понимается вся совокупность имеющихся у него элементов симметрии. Элементам симметрии соответствуют операции симметрии, переводящие предмет сам в себя. Возможные комбинации операций симметрии, остающиеся без изменения хотя бы одну точку (в частности, центр масс), называются точечными группами симметрии. Существуют следующие элементы и операции симметрии:

- 1) C_n — поворотная ось симметрии порядка n ; соответствующие ей операции симметрии — повороты на угол φ ($2\pi/n$), где φ может принимать значения от 1 до $n - 1$. Специфической осью C_∞ соответствует операция поворота на сколь угодно малый угол;
- 2) σ — плоскость симметрии; соответствующая ей операция симметрии — отражение в плоскости;
- 3) i — центр симметрии; операция симметрии — инверсия в центре (отражение в точке);
- 4) S_n — зеркально-поворотная ось симметрии порядка n ; операции симметрии — повороты на угол φ ($2\pi/n$) с одновременным отражением в плоскости, перпендикулярной оси (φ от 1 до $n - 1$);
- 5) I (или C_1) — тождественный элемент симметрии; соответствующая операция симметрии — операция идентичности или тождественного преобразования — оставляет предмет в покое.

Любая молекула относится к какой-либо точечной группе симметрии, если не исключать и тривиальную группу C_1 , не имеющую элементов симметрии и операций, кроме тождественного преобразования. Во всех остальных случаях точечные группы включают несколько операций симметрии. Для определения точечной группы симметрии молекулы можно воспользоваться схемой, представленной на рис. 9.1, которая предусматривает следующую последовательность действий.

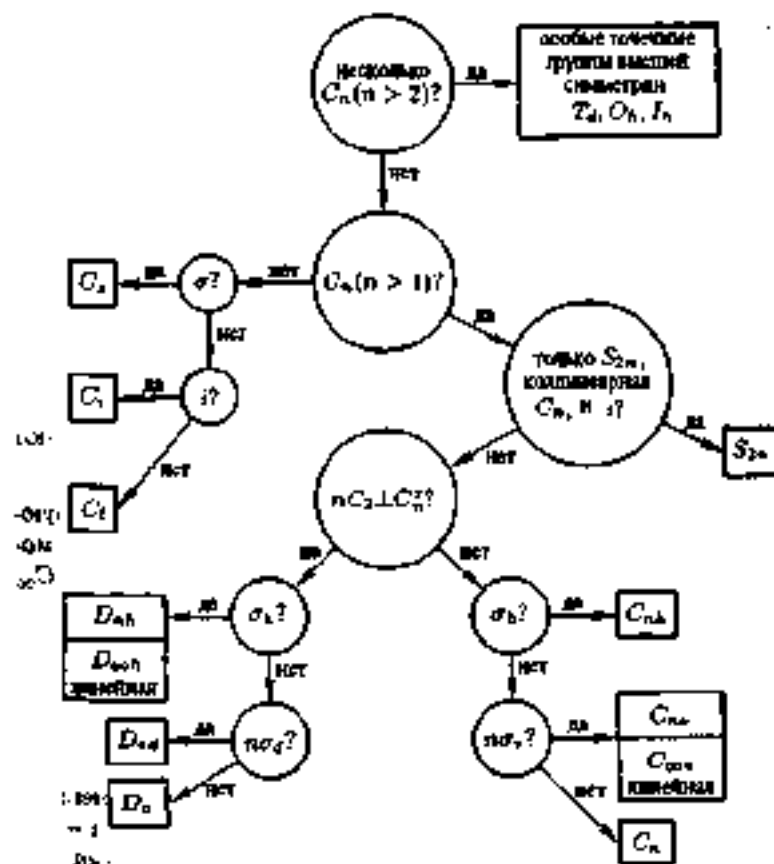


Рис. 9.1. Схема определения точечной группы симметрии

1. Определяют, имеет ли молекула форму, близкую к сферондальной, т. е. с несколькими пересекающимися осями C_n ($n > 2$). Если нет, то переходят ко второму действию. Если да, то она относится к одной из точечных групп высшей симметрии: T_d , O_h , I_h (точечные группы T , T_h , O , I среди молекул не встречаются).

2. Находят поворотную ось симметрии C_n . Если есть, то переходят к третьему действию. Если осей нет, уточняют, есть ли плоскость σ или центр i , определяющие группы C_2 и C_i ; если их тоже нет, то имеем тривальную группу C_1 .

Таблица 9.1. Таблицы типов симметрии и характеров неприводимых представлений групп C_{2v} , C_{2h} , D_{2h} , C_{3v} , D_{3h}

C_{2v}	I	C_2^z	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$			
A_1	1	1	1	1	T_z		xz, yz, z^2
A_2	1	1	-1	-1		R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	T_x	R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	T_y	R_x	yz

C_{2h}	I	C_2^z	$\sigma_h(xy)$	i			
A_g	1	1	1	1		R_z	xz, yz, z^2, xy
A_u	1	1	-1	-1	T_z		
B_g	1	-1	-1	1		R_x, R_y	xz, yz
B_u	1	-1	1	-1	T_x, T_y		

$D_{2h} \equiv V$	I	C_2^z	C_2^y	C_2^x	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		xz, yz, z^2
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x	yz
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	T_z	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	T_y	
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	T_x	

C_{3v}	I	$2C_3$	$3\sigma_v$			
A_1	1	1	1	T_z		$xz + yz, z^2$
A_2	1	1	-1		R_z	
E	2	-1	0	(T_x, T_y)	(R_x, R_y)	$(xz - yz, xy), (yz, xz)$

D_{3h}	I	$2C_3$	$2C_2$	$3C_2$	σ_h	$3\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1		$xz + yz, z^2$
A_2'	1	1	-1	1	-1	-1		
A_1''	1	1	1	-1	1	-1	R_z	
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1		
E'	2	-1	0	0	0	0	T_z, T_y	$xz - yz, xy$
E''	2	-1	1	0	-2	0	R_x, R_y	xz, yz

3. При наличии оси или осей симметрии выбирается ось высшего порядка ($n > 2$), а если ее нет, то выбирается одна из осей — C_2 или единственная ось C_n^1 , ориентруемая вертикально и совпадающая с главной осью молекулы Z .

4. Определяют, есть ли зеркально-поворотная ось симметрии. Если есть только ось S_{2n} , коллинеарная оси C_n^1 , а кроме нее и, возможно, центра и других элементов симметрии нет, то это группы S_{2n} . Если кроме S_{2n} ($n > 2$) есть другие элементы симметрии или вообще нет оси S_{2n} , то переходят к пятому действию.

5. Находят набор n осей C_2 , перпендикулярных оси C_n^1 . Если таковые есть, то переходят к шестому действию, т. е. к точечным группам ряда D_n ; если нет, то переходят к седьмому действию, т. е. к точечным группам ряда C_n .

6. Смотрят, есть ли горизонтальная плоскость σ_h (перпендикулярная C_n^1). Если есть, то это будет точечная группа D_{nh} ; если ее нет, но имеется n диагональных (вертикальных) плоскостей σ_d , то это будет группа D_{nd} ; если их нет, то — группа D_n .

7. В другом ряду групп при наличии σ_d группы символизируются как C_{nh} , а при отсутствии плоскостей — как C_n .

Полные совокупности операций симметрии точечных групп даны в таблицах типов симметрии и характеров представлений (например, табл. 9.1).

9.2. Качественные представления о симметрии колебаний

При колебаниях молекулы возможны только определенные комбинации свойств симметрии смещенной (от равновесной) ядерной конфигурации, если иметь в виду ее отношение к операциям симметрии точечной группы. Эти комбинации и представляют типы симметрии, по которым классифицируются нормальные колебания.

Нормальное колебание называется симметричным (s) по отношению к данной операции симметрии, если при ее выполнении все амплитуды естественных координат или векторы смещений атомов не меняют знака и абсолютного значения (умножаются на +1). Колебание антисимметрично (as) относительно операции симметрии, если при ее выполнении знак смещений меняется на обратный (умножение на -1). Нормальное колебание, симметричное относительно всех операций симметрии, образующих точечную группу, к которой принадлежит молекула, называется

полноасимметричными. Все остальные типы нормальных колебаний являются симметричными или двойды (E), трижды (F) вырожденными. При стандартных колебательных операциях симметрии переводит одну форму колебаний в другую, т. е. векторы смещений умножаются на число, не все равные единице или все неравные единице.

Полная характеристика типа симметрии нормального колебания описывается его отношением ко всем операциям симметрии данной точечной группы. невырожденные типы симметрии обозначаются символами A и B . При этом A используется для обозначения колебаний, симметричных относительно выделенной главной оси, ориентированной вертикально, и колебаний при отсутствии осей симметрии — группы C_2 (I и σ), C_i (I и i), а B — для обозначения колебаний, антисимметричных относительно такой оси. Подстрочные индексы g и u при A и B означают соответственно симметричное и антисимметричное колебания по отношению к операции инверсии в центре i . Подстрочные цифровые индексы 1, 2 — соответственно симметричный и антисимметричный типы по отношению к тем или иным операциям отражения или поворота. Надстрочные индексы — один штрих или два штриха при прописных буквах — соответственно симметричный и антисимметричный типы колебаний относительно отражения в горизонтальной плоскости σ_h , перпендикулярной оси симметрии, и в точечной группе C_2 . Цифровые индексы 1, 2, 3 используются также при символах вырожденных колебаний E и F , но не имеют того же смысла, что для невырожденных колебаний. Символика типов симметрии колебаний для линейных молекул (точечные группы симметрии $C_{\infty v}$ и $D_{\infty h}$) заимствована из обозначений электронных состояний в зависимости от абсолютной величины проекции электронного орбитального момента на ось молекулы (см. разд. 13.2).

На рис. 9.2 схематически представлены формы нормальных колебаний простейших многоатомных молекул: нелинейной и линейной трехатомных молекул X_2Y . Нелинейная молекула имеет одну ось симметрии второго порядка C_2 , две пересекающиеся на ней под прямым углом плоскости симметрии σ_1 и σ_2 и относится к точечной группе симметрии C_{2v} . Такими являются, например, молекулы H_2O , SO_2 и др., у которых одна из плоскостей симметрии совпадает с плоскостью самой молекулы, а ось симметрии проходит по биссектрисе валентного угла (рис. 9.3). Колебания с частотами ω_1 и ω_2 сопровождаются, в основном, растяжением связей в фазе и не в фазе и называются соответственно симметричным ν_1 и анти-

¹ В зависимости от того, насколько они симметричны.

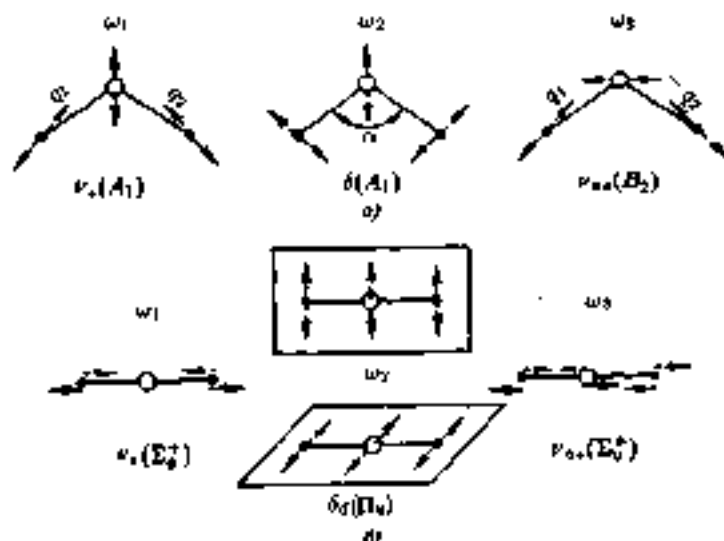


Рис. 9.2. Нормальные колебания изогнутой (а) и линейной (б) трехатомной молекулы

симметричным ν_{sa} валентными колебаниями. Первое ω_1 полностью симметрично — тип A_1 , а второе — ω_2 — антисимметрично относительно оси C_2 и плоскости симметрии, перпендикулярной плоскости молекулы, — тип B_2 .

Вместо эквивалентных естественных координат q_1 и q_2 растяжения связей $X-Y$ можно ввести новые координаты — координаты симметрии q^{A_1} и q^{B_2} , каждая из которых описывает переме-

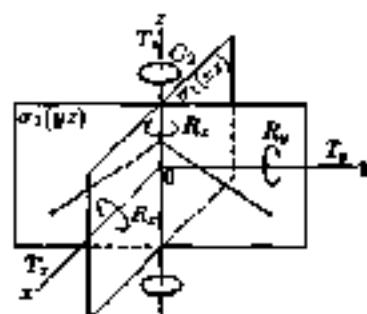


Рис. 9.3. Расположение ядер изогнутой трехатомной молекулы и ее главных осей относительно элементов симметрии точечной группы C_{2v}

ние пары q_1 и q_2 при нормальных колебаниях по отношению ко всем операциям симметрии. Новые и старые координаты связаны между собой с учетом требования нормировки соотношениями:

$$\begin{aligned} q^{A_1} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(q_1 + q_2), & q_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(q^{A_1} + q^{B_2}), \\ q^{B_2} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(q_1 - q_2), & q_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(q^{A_1} - q^{B_2}). \end{aligned} \quad (9.1)$$

Колебание с частотой ω_2 , в основном, сопровождается изменением валентного угла и называется *деформационным* δ . Оно полносимметрично — тип A_1 , т. е. естественная координата α сама является координатой симметрии типа A_1 :

$$\alpha = \alpha^{A_1}. \quad (9.2)$$

Таким образом, для нелинейной молекулы X_2Y_2 можно ввести две координаты симметрии типа $A_1 = q^{A_1}$ и α^{A_1} и одну координату симметрии типа $B_2 = q^{B_2}$. Поскольку потенциальная и кинетическая, а следовательно, и полная энергия не зависят от выбора координат, но в то же время они инвариантны по отношению к операциям симметрии для смещенной конфигурации, происходит частичное разделение колебательной задачи. Это значит, что она может решаться отдельно для каждого типа симметрии, либо только матрицы G и F привести по симметрии. Отвечающая колебанию с частотой ω_3 координата q^{B_2} как единственная данного типа симметрии является и нормальной координатой Q_3 , тогда как координаты q^{A_1} и α^{A_1} не являются нормальными координатами Q_1 и Q_2 , а связаны с ними линейным преобразованием:

$$q^{A_1} = l_{q1}Q_1 + l_{q2}Q_2, \quad \alpha^{A_1} = l_{\alpha 1}Q_1 + l_{\alpha 2}Q_2, \quad (9.3)$$

где столбцы коэффициентов амплитуд $||l||^{(k)}$ представляют форму k -того нормального колебания в координатах симметрии.

Поэтому-то разделение колебательной задачи и является не полным (по нормальным координатам), а частичным. Для молекулы H_2O частоты колебаний $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ или, согласно квантовой механике, частоты основных колебательных переходов в состоянии, описываемые волновыми функциями $\Psi_{v_1}(Q_1), \Psi_{v_2}(Q_2), \Psi_{v_3}(Q_3)$, указаны на рис. 8.2, где рассмотрена схема колебательных энергетических уровней этой молекулы. Для молекулы SO_2 соответствующие фундаментальные частоты имеют значения: $\omega_1 = 1151 \text{ см}^{-1}$,

$\omega_2 = 519 \text{ см}^{-1}$, $\omega_3 = 1361 \text{ см}^{-1}$. Каждое из нормальных колебаний этих молекул сопровождается такими изменениями собственного дипольного момента и поляризуемости, что их производные по соответствующей координате в точке равновесия отличны от нуля, и все колебания активны как в ИК спектре, так и в спектре КР.

Таблица 9.2. Значения частот (см^{-1}), отнесение, тип симметрии и активность в ИК и КР спектрах колебания некоторых линейных молекул XU_2 (симметрия $D_{\infty h}$)

Частота	Отнесение (тип симметрии)	Спектр	Молекула (мон)			
			CO_2	MO_2^{2+}	XaF_2	PF_2
ω_1	$\nu_1(\Sigma_g^+)$	КР	(~ 1340)	860	515	675
ω_2	$\delta_2(\Pi_u)$	ИК	667	210	213	1300
ω_3	$\nu_3(\Sigma_g^+)$	ИК	2349	930	555	1550

Линейные молекулы XU_2 имеют ось симметрии C_{∞} , совпадающую с осью молекулы, центр симметрии i на ядре атома X , т. е. в точке пересечения оси C_{∞} с плоскостью симметрии σ_h и бесконечное число плоскостей σ_v , пересекающихся на оси, точечная группа симметрии $D_{\infty h}$. Формы нормальных колебаний молекул XU_2 представлены на рис. 9.2, а в табл. 9.2 приведены частоты, их обозначения по форме и типы симметрии для некоторых конкретных молекул и молекулярных ионов. В этом случае деформационное колебание δ_2 дважды вырождено, поэтому экспериментально наблюдаются не четыре (для линейной молекулы число нормальных колебаний $n = 3N - 5$, N — число атомов), а три частоты, причем две из них в ИК спектре, а одна в спектре КР, что также указано в табл. 9.2. Это можно понять, если для описания трех колебаний молекулы XU_2 ввести соответственно нормальные координаты Q_1 , Q_2 , Q_3 и рассмотреть производные по этим координатам собственного дипольного момента μ и поляризуемости α . Здесь рассмотрение будет приведено несколько упрощенно, но на качественных результатах это не отражается. Как уже отмечалось, если для данного нормального колебания производная $(\frac{\partial \mu}{\partial Q_k})_{Q_k=0} \neq 0$, то колебание активно в ИК спектре, если производная $(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k})_{Q_k=0} \neq 0$, то колебание активно в спектре КР. На рис. 9.4 иллюстрируются кривые зависимости дипольного момента и поляризуемости от координат Q_k ($k = 1, 2, 3$). У центросимметричной молекулы собственный диполь

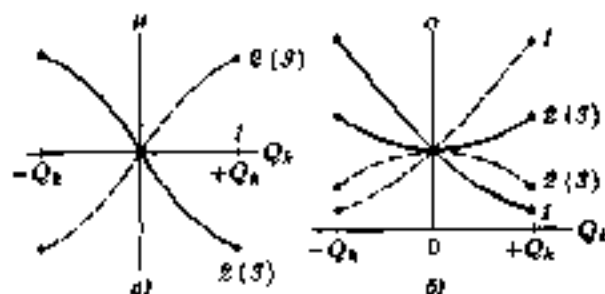


Рис. 9.4. Качественные кривые зависимости дипольного момента (а) и поляризуемости (б) от нормальной координаты Q_k ($k = 1, 2, 3$) для линейной трехатомной молекулы XY₃

польный момент $\bar{\mu} = 0$ и при полностью симметричном колебании ω_1 он не меняется (прямая 1 на рис. 9.4,а), т. е. $(\frac{\partial \mu}{\partial Q_1})_{Q_1=0} = 0$, и колебание неактивно в ИК спектре. При деформационном ω_2 и антисимметричном валентном ω_3 колебаниях (кривые 2 (3) на рис. 9.4,а) в каждой фазе колебания молекула теряет исходную симметрию и у нее появляется дипольный момент, причем с изменением фазы колебания μ меняет свой знак, так что кривые зависимости μ от Q_k проходят в точке равновесия с каким-то наклоном через 0, а производные в этой точке $(\frac{\partial \mu}{\partial Q_k})_{Q_k=0} \neq 0$, и $(\frac{\partial \mu}{\partial Q_k})_{Q_k=0} \neq 0$, т. е. оба эти колебания проявляются в ИК спектре.

Что касается поляризуемости, то она всегда отлична от нуля и имеет положительное значение; для равновесной конфигурации оно соответствует точке на ординате (рис. 9.4,б). При полностью симметричном колебании ω_1 поляризуемость («объем эллипсоида поляризуемости») плавно меняется от какого-то минимального значения в одной фазе до какого-то максимального значения в другой, проходя через точку равновесного значения при $Q_1 = 0$ (кривые 1 на рис. 9.4,б), так что $(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_1})_{Q_1=0} = 0$, и колебание активно в спектре КР. Наоборот, при колебаниях ω_2 и ω_3 (см. рис. 9.2) в обеих фазах поляризуемость (эллипсоид поляризуемости) меняется одинаково по сравнению с равновесной, т. е. кривая ее зависимости от Q_k проходит в точке равновесия через экстремум (кривые 2 (3) на рис. 9.4,б), где $(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k})_{Q_k=0} = 0$, и $(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k})_{Q_k=0} = 0$, т. е. эти колебания не активны в спектре КР.

Таким образом, для молекул XU_2 можно установить, является молекула линейной или нелинейной, просто сравнивая спектры КР и ИК. Необходимо отметить, что для линейной молекулы симметрия $D_{\infty h}$ колебания, активные в ИК спектре, не наблюдаются в спектре КР и, наоборот, активные в КР не активны в ИК спектре. Это частный случай проявления правила взаимного исключения частот (альтернативного запрета) для centrosymmetric молекул, более общая формулировка которого будет дана ниже.

9.3. Результаты теоретико-группового анализа колебаний

В терминах теории групп применительно к точечным группам симметрии принадлежность нормального колебания к какому-то типу симметрии соответствует принадлежности к определенному неприводимому представлению данной группы. *Представлением группы* называется совокупность линейных преобразований координат, соответствующих операциям симметрии точечной группы.

Если, например, рассматривать относительные смещения ядер молекулы из положений равновесия к операциям симметрии в декартовой системе координат или в системе внутренних естественных координат, как это было сделано выше для нелинейной трехатомной молекулы XU_2 , то можно получить приводимые представления точечной группы симметрии.

Вводимые для описания колебаний молекулы естественные координаты разбиваются на совокупности симметрично эквивалентных координат, переводимых операциями симметрии при равновесной конфигурации одна в другую. Например, у молекулы XU_2 две совокупности: одна — φ_1 и φ_2 , а другая — α . Для смещенных конфигураций молекулы при нормальных колебаниях координаты в этих совокупностях преобразуются операциями симметрии по-разному, но для разных совокупностей симметрично эквивалентных координат могут существовать преобразования, происходящие одинаково в отношении каждой из операций симметрии. Именно поэтому возможно введение координат симметрии, например φ^{A_1} , α^{A_1} и φ^{B_2} для нелинейной молекулы XU_2 . Это значит, что координаты симметрии разбиваются по типам симметрии нормальных колебаний или по неприводимым представлениям группы¹⁾. Каждое из

¹⁾ В теории групп латинские представления обозначают греческой буквой $\Gamma = \Sigma, \pi^2$.

них определяет поведение всех эквивалентных естественных координат соответствующей совокупности по отношению ко всем операциям симметрии.

Общее число координат симметрии равно общему числу естественных координат, а для определения числа координат симметрии данного неприводимого представления, т. е. для подсчета числа нормальных колебаний каждого типа симметрии необходимо знать свойства приводимых и неприводимых представлений. Это так называемые *характеры представлений*, т. е. суммы диагональных элементов (следы) матриц преобразования координат. В теории групп выводится следующая формула:

$$n^s = \frac{1}{h} \sum_i h_i \chi_i(R) \chi_i^s(R), \quad (9.4)$$

где n^s — число колебаний типа симметрии s , в которое могут входить вместе с «настоящими» и «ненастоящими» колебаниями (трансляция, вращения), h — число операций симметрии в группе; h_i — число операций в i -том классе (при отсутствии в молекуле осей симметрии выше второго порядка все $h_i = 1$); $\chi_i(R)$ — характер приводимого представления для операции R (в i -том классе); $\chi_i^s(R)$ — характер неприводимого представления для операции R (в i -ом классе). Суммирование ведется по всем классам, при всех $h_i = 1$ по всем операциям симметрии группы.

Характеры приводимых представлений молекулы для различных операций симметрии находятся по формулам:

$$\left. \begin{aligned} \chi(1) &= 3N, \\ \chi(\sigma) &= N_\sigma, \\ \chi(i) &= -3N, \\ \chi(C_n^z) &= N_{C_n^z} \left[1 + 2 \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) \right], \\ \chi(S_n^z) &= N_{S_n^z} \left[(-1)^p + 2 \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) \right], \end{aligned} \right\} \quad (9.5)$$

где N — число атомов в молекуле; N_σ , N_i , $N_{C_n^z}$ и $N_{S_n^z}$ — числа атомов молекул, не меняющих своего положения при выполнении соответствующих операций симметрии, т. е. лежащих соответственно в данной плоскости симметрии (σ), в центре симметрии (N_i может быть равно 0 или 1) и на осях симметрии (C_n^z и S_n^z).

Характеры неприводимых представлений по операциям симметрии для типов симметрии колебаний указаны для всех точечных

групп в таблицах, которые приводятся в учебниках и монографиях по симметрии молекул и кристаллов, молекулярной спектроскопии и теории групп. В качестве примеров приведены таблицы характеров (типов симметрии) для пяти точечных групп симметрии: C_{2v} , C_{2h} , D_{2h} , C_{3v} и D_{3h} (см. табл. 9.1). В таких таблицах, кроме операций симметрии, образующих данную точечную группу, и характеров, приводятся и правила отбора для ИК и КР спектров, а также указывается, к какому типу симметрии относятся трансляции и вращения относительно системы главных осей.

Зная, к какой точечной группе симметрии относится молекула или выбранная модель молекулы, можно с помощью формул (9.4), (9.5) и табл. 9.1 определить: 1) число колебаний (вместе с трансляциями и вращениями), относящихся к каждому типу симметрии; 2) типы симметрии трансляций и вращений для вычитания их и получения истинного числа нормальных колебаний каждого типа симметрии; 3) сколько и каких нормальных колебаний должно проявляться в ИК спектре; 4) сколько и каких нормальных колебаний должно проявляться в спектре КР; 5) сколько линий КР и для каких нормальных колебаний должно быть поляризовано или деполаризовано (см. разд. 10.2).

Против того типа симметрии в таблице характеров, к которому относится трансляция или вращение, ставится соответственно одна из символов T_x , T_y , T_z (иногда просто x , y , z) и R_x , R_y , R_z .

Как уже отмечалось, для проявления в ИК спектре правила отбора требуется, чтобы была отлична от нуля хотя бы одна из проекций электрического момента данного перехода M_x , M_y , M_z для производная хотя бы одной проекции μ_x , μ_y , μ_z собственного электрического дипольного момента молекулы по нормальной координате в точке равновесия. Для этого достаточно, чтобы тип симметрии нормального колебания совпадал с типом симметрии трансляций в направлении одной из декартовых координат. Таким образом, нужно найти, в каких строках таблицы характеров неприводимых представлений точечной группы стоит координаты x , y , z или символы с этими водстрочными индексами (T_i , M_i , P_i и т. п., $i = x, y, z$), обозначающие трансляцию или проекцию электрического дипольного момента перехода.

Для определения правила отбора в спектре КР надо знать, к каким типам симметрии относятся компоненты тензора поляризуемости α_{ij} ($i, j = x, y, z$).

Если выбрать проекцию электрического поля на ось z , то компоненты (т. е. проекция на оси координат) индуцированного полем электрического дипольного момента определяются по формулам:

$$\mu_x = \alpha_{zx} E_z, \quad \mu_y = \alpha_{zy} E_z, \quad \mu_z = \alpha_{zz} E_z.$$

Тип симметрии E_z , как и μ_x , совпадает с типом симметрии самой координаты z (для трансляции T_z). Если при выполнении операции симметрии координата z меняет знак, то меняют знак E_z и μ_x . Но не $\alpha_{zx} = \mu_x/E_z$, т. е. α_{zx} относится к тому же типу симметрии, что и $z \times z = z^2$. Вообще тип симметрии компоненты α_{ij} определяется прямой произведением типов симметрии i -той и j -той координат. Это значит, что перемножаются характеры неприводимых представлений двух строк, в которых представлены координаты i и j , для каждой операции симметрии и определяется, к какому типу симметрии относится полученная комбинация произведений. В таблицах характеров в строках типов симметрии колебаний, активных в спектре КР, обычно указываются какие-то из компонент α_{ij} или их комбинации, или произведения, или комбинация произведений координат (см. табл. 9.1).

Для несимметричных молекул (C_1) практически все колебания активны в ИК и КР спектрах, но из-за приближенной или локальной симметрии отдельных групп атомности полос могут сильно различаться. Рассматривая колебания линейных трехатомных молекул XU_2 , мы уже встречались, например, с так называемым явлением альтернативного запрета или взаимного исключения частот. Формулируется оно следующим образом: у осесимметричных молекул, имеющих центр симметрии, и молекул, относящихся к точечным группам $D_{\infty h}$, C_{2v} , D_{3h} и D_{4h} , нормальное колебание может быть актив-

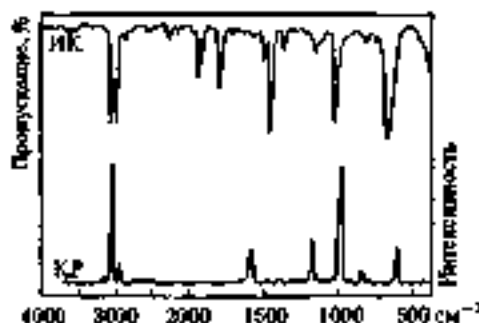


Рис. 9.5. ИК и КР спектры бензола

но эти полосы в ИК спектре, или только в спектре КР или наоборот ни в том, ни в другом спектре, но никогда не может быть активно в обоих этих спектрах одновременно. Это правило легко можно переформулировать, используя вместо активности колебаний разрешенность или запрещенность основных квантовых колебательных переходов в ИК и КР спектрах.

Неактивно в обоих спектрах крутильное колебание этана, гексахлорэтана и подобных молекул. На рис. 9.5 видно, как дополняют одна другой ИК и КР спектры centrosymmetricной молекулы бензола (точечная группа симметрии D_{6h}), у которого из 30 нормальных колебаний 8 запрещены в ИК и КР спектрах.

9.4. Резонанс Ферми

Частота полностью симметричного колебания молекулы CO_2 в табл. 9.2 указана в скобках, потому что фактически в спектре КР вместо одной полосы наблюдается дублет с компонентами примерно равной интенсивности: 1286 и 1328 cm^{-1} . Этот частный случай достаточно общего явления гоготит в следующем. Если частота какого-то основного колебания оказывается близкой к частоте какого-то обертона или составной частоте, т. е. если имеет место случайное вырождение соответствующих энергетических уровней, то обе частоты смещаются в разные стороны одна от другой, а менее интенсивная полоса (обертон или составная) «займствует» интенсивность из более сильной основной полосы, так что компоненты дублета называются сравнимыми по интенсивности. У молекулы CO_2 частота ω_1 ($\sim 1340 \text{ cm}^{-1}$) близка к первому обертому деформационного колебания $\sim 2\omega_2$ ($\sim 2 \cdot 667 \approx 1334 \text{ cm}^{-1}$). Это явление впервые было объяснено Э. Ферми как раз для данной молекулы и получили название резонанса Ферми. Положение невозмущенных резонансом частот можно оценить по формуле:

$$\omega_0 = \frac{1}{2}(\omega_a + \omega_b) \pm \frac{1}{2}(\omega_a - \omega_b) \frac{I_a - I_b}{I_a + I_b}, \quad (9.6)$$

где ω_0 — невозмущенная частота, имеющая два значения (при знаках + или - в формуле); ω_a и ω_b — наблюдаемые частоты, I_a и I_b — наблюдаемые интенсивности.

Наличие резонанса Ферми определяется разными способами. В частности исследуем поведение пары полос (предполагаемых компонентов дублета) при изотопозамещении, изменении растворителя или агрегатного состояния вещества и т. д., хотя идентифицировать его удастся не всегда легко.

Необходимо отметить, что, хотя сама основная частота 667 см^{-1} (ν_4) в спектре КР не наблюдается, ее первый обертоном вступает в резонанс Ферми с частотой ν_2 , и его волновое число может быть оценено по формуле (9.6), а по нему находится и частота δ_4 .

9.5. Эффекты кристалличности

Правила отбора для ИК и КР спектров зависят не только от симметрии молекулы (молекулярного вива), но и от симметрии ее позиции в кристалле и от структуры и симметрии самого кристалла. Совокупность операций симметрии, соответствующих элементарной симметрии, на которых лежит центр масс молекулы (иона), образует так называемую местную или сайт-группу. Она, как правило, является подгруппой точечной группы симметрии изолированной частицы, т. е. в кристалле симметрия частицы понижается, что и приводит к расщеплению вырожденных колебаний и снятию запретов, т. е. проявлению статического эффекта поля кристалла. Для определения сайт-группы нужно знать пространственную группу кристалла и число частиц в элементарной ячейке, что возможно по данным рентгеноструктурного анализа.

Динамический резонансный эффект наблюдается обычно в ИК спектрах и является результатом диполь-дипольного взаимодействия колеблющихся молекул. Для определения числа компонент дублетского расщепления полосы нужно знать число частиц в элементарной ячейке и ее симметрию, т. е. так называемую фактор-группу. Последняя является подгруппой пространственной группы симметрии кристалла и представляет совокупность операций симметрии, получаемую после замены всех простых трансляций в пространственной группе операций идентичности (тождественного преобразования).

Как сайт-групповой анализ, т. е. определение местной группы симметрии, так и фактор-групповой анализ, позволяющие подсчитать и объяснить число наблюдаемых частот в колебательных спектрах молекулярных кристаллов, выполняются с помощью таблиц, приведенных в специальной литературе.

В спектрах кристаллов наблюдаются также так называемые внешние колебания или колебания решетки. Они связаны с отсутствием у молекул в кристалле поступательных и вращательных степеней свободы и называются соответственно трансляционными и ориентационными. Полосы колебаний решетки лежат обычно в довольно низкочастотной области (ниже 200 см^{-1}) и могут быть достаточно интенсивны как в ИК, так и в КР спектрах.

Анализ и интерпретация спектров. Определение симметрии и структуры молекул

10.1. Выводы из сопоставления ИК и КР спектров

Знание симметрии нормальных колебаний и правил отбора для ИК и КР спектров позволяет, сравнивая эти экспериментально полученные спектры, решать обратную задачу, т. е. определять симметрию равновесной геометрической конфигурации молекулы.

Если известна брутто-формула эмпирической частицы, то можно представить несколько геометрических моделей равновесной ядерной конфигурации, имеющих разную симметрию. Для каждой модели, пользуясь формулами (9.5) и таблицами характеров (типа табл. 9.1), можно найти характеры приводимых и неприводимых представлений, а по формуле (9.4) определить число нормальных колебаний каждого типа симметрии данной точечной группы.

Часто оказывается достаточным сравнить полученные для разных моделей результаты такого подсчета с экспериментально наблюдаемыми спектрами, чтобы по числу полос в ИК спектре и спектре КР сделать вывод о том, какой из моделей соответствует реальная молекула.

Поясним сказанное, рассматривая молекулу XY_3 . Эта молекула может быть неполюской (пирамидальной), относясь к точечной группе симметрии C_{3v} , или плоской — точечная группа D_{3h} . В этих случаях из шести нормальных колебаний два являются дважды вырожденными, т. е. должны проявляться четыре фундаментальных частоты. На рис. 10.1 представлена корреляционная схема, на которой показано, как распределяются колебания по типам симметрии, формы этих колебаний и указано (см. также табл. 9.1), какие из них активны в ИК спектре, а какие — в спектре КР. Для уверенного отнесения наблюдаемых частот по типам симметрии основных перетонам необходимы дополнительные данные. Некоторые из них, в частности о смещении линий КР и контурах ИК полос в газовой фазе, также приведены на корреляционной схеме (рис. 10.1) и будут разъяснены ниже (см. разд. 10.2 и 10.3).

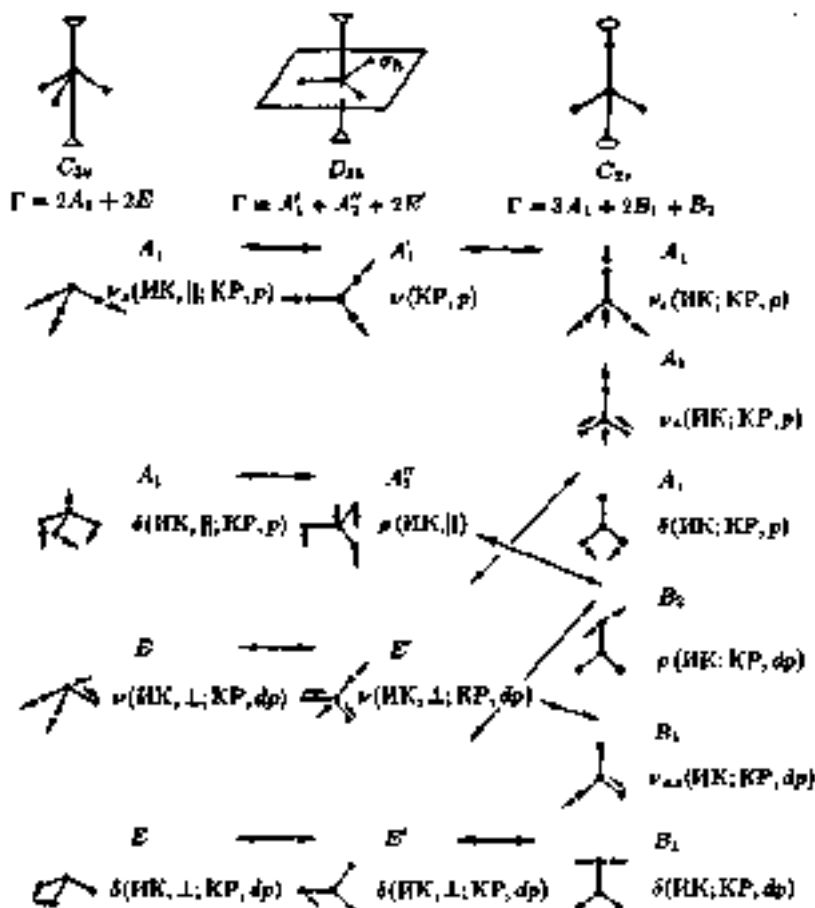


Рис. 10.1. Корреляционная диаграмма типов симметрии колебаний, формы колебаний, активности в ИК и КР спектрах и другие характеристики для молекул XY_3 разной симметрии

Иногда у частицы XY_3 можно предположить также такую конфигурацию, что она будет относиться к точечной группе симметрии C_{2v} , например T или Y . На корреляционной схеме (рис. 10.1) видно также, как вырожденные колебания групп C_{3v} и D_{3h} распадаются по невырожденным типам симметрии группы C_{2v} и что

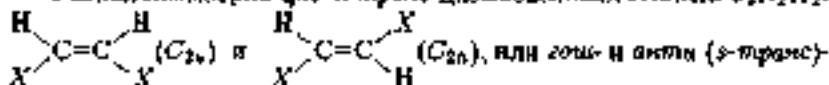
все шесть нормальных колебаний должны проявиться как в ИК спектре, так и в спектре КР.

В качестве примеров частиц типа XU_3 можно рассмотреть молекулы PH_3 , BF_3 или молекулярный ион NO_2^- и т. д. У первой молекулы в ИК и КР спектрах наблюдаются совпадающие четыре фундаментальные частоты (cm^{-1}):

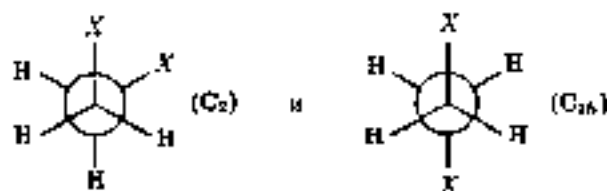
	$\nu_1(A_1)$	$\nu_{2,3}(E)$	$\delta_1(A_1)$	$\delta_{2,3}(E)$
PH_3	2327	2421	991	1121

т. е. эта молекула имеет пирамидальную конфигурацию (C_{3v}), причем предложенное отнесение согласуется с данными по поляризации линий КР и контурам ИК полос (см. рис. 10.1). Для молекулы BF_3 , как и для молекулярного иона NO_2^- , спектроскопические данные доказывают плоское строение симметрии D_{3h} . В табл. 10.1 приведены значения и отнесение частот BF_3 и иона NO_2^- , для которого можно было предположить также в качестве возможной конфигурацию симметрии C_{2v} . Однако экспериментально в ИК и КР спектрах наблюдали только три фундаментальных частоты, причем единственная поляризованная линия КР не имела аналога в ИК спектре, что вместе с другими данными приводит к отнесению частот, указанному в табл. 10.1, и однозначному выводу о симметрии D_{3h} .

Разная симметрия цис- и транс-дизамещенных этилена $C_2H_2X_2$:



поворотных изомеров 1,2-дизамещенных этана CH_2XCH_2X , изображаемых нижеобозначенными проекциями:



(в скобках указаны их точечные группы симметрии), приводит к существенным различиям их ИК и КР спектров, по которым они и могут быть идентифицированы.

Таблица 10.1. Частоты (см^{-1}), отнесение, типы симметрии и активность в ИК и КР спектрах колебаний некоторых молекул симметрии D_{3h}

Молекула	Отнесение, тип симметрии, спектр, поляризация			
	$\nu_2(A_1')$	$\nu_1(A_1')$	$\nu_2(E')$	$\nu_1(E')$
	КР, р	ИК	ИК; КР, dp	ИК; КР, dp
$^{11}\text{BF}_3$	888	681	1446	480
NO_3^-	~ 1050	~ 820	~ 1400	~ 720

Таблица 10.2. Число частот валентных колебаний Os-O для различных моделей комплекса OsO_4Py (Py — пиридин) и экспериментальные данные по ИК и КР спектрам

Конфигурация	Точечная группа	Число частот (Os-O)	ИК	КР	p	Совпадают в ИК и КР спектрах	
						всего	из них p
	C_{2v}	4	4	4	2	4	2
	C_{3v}	4	3	3	2	3	2
	C_{4v}	4	2	3	1	2	1
	C_6	4	4	4	3	4	3

Найдено: ИК, ν , см^{-1} ... 926, 915, 905, 885КР, ν , см^{-1} ... 928 (p), 916 (p), 907 (p), 886 (dp)Вывод: комплекс имеет симметрию C_4 .

D_{3h}	D_3	D_{3d}	$\nu, \text{см}^{-1}$	Спектр
A_1'	A_1	A_{1g}	$\nu_2, 1068$	КР
A_1''		A_{1u}		
A_2'	A_2	A_{2g}	$\rho, 831$	ИК
A_2''		A_{2u}		
E'	E	E_g	$\nu_{as}, 1335, \delta, 726$	КР
E''		E_u		

Рис. 10.2. Корреляционная схема расщепления колебательных уровней и частот иона NO_2^- в ИК и КР спектрах кристалла нитрата натрия

Иногда для определения конфигурации молекулы, комплекса и т. д. бывает достаточно рассматривать не полный набор фундаментальных частот, а только некоторые из них, относящиеся к колебаниям группы скелетных атомов, с учетом локальной симметрии этой группы. В табл. 10.2 представлены, например, данные, позволяющие определить конфигурацию комплекса $\text{O}_3\text{O}_4\text{Pu}$ (Pu — уранин) только по частотам валентных колебаний $\text{O}_3\text{—O}$ в области 900 см^{-1} . Это оказалась конфигурация симметрии C_{2v} , показанная в последней строке табл. 10.2. По ИК и КР спектрам показано, что, например, молекула XeF_8 не является октаэдрической, т. е. имеет более низкую симметрию, чем O_h .

Для кластеризации влияния структуры кристалла на колебательный спектр образующих его молекул или молекулярных ионов рассмотрим, например, молекулярный ион NO_2^- , фундаментальные частоты которого в отсутствие скрещиваемых межмолекулярных взаимодействий и его симметрия указаны в табл. 10.1. Колебательный спектр кристалла нитрата натрия, в отличие от изолированных ионов NO_2^- , состоит уже из шести фундаментальных частот, причем три из них наблюдаются только в ИК спектре, две — только в спектре КР. В кристалле NaNO_3 происходит расщепление двояжды вырожденных колебаний иона NO_2^- и активность компонентов расщепления оказывается различной, т. е. по одной мы наблюдаем в ИК спектре и по одной — в спектре КР. Разобраться в этом позво-

ляет фактор-групповой анализ. Из рентгеноструктурных данных известно, что пространственная группа кристалла нитрата натрия $D_{2d}^6(R\bar{3}C)$, а в его элементарной ячейке содержится две формульные единицы. Порядок фактор-группы кристалла соответствует D_{2d} , а симметрия иона — D_{3d} , при этом симметрична позиция иона в кристалле (сайт-группа) — D_3 , т. е. можно построить корреляционную схему, представленную на рис. 10.2, на которой указано и предложенное отнесение экспериментально наблюдаемых частот.

10.2. Поляризация полос в спектрах КР

Исследование поляризации полос КР позволяет делать заключения об отнесении частот по некоторым типам симметрии колебаний и помогает в определении симметрии молекул.

На рис. 10.3. схематично показано, как для какой-то заданной частоты рассеянного молекулой света экспериментально определяется его поляризация. Пусть молекула находится в начале системы координат. Электрический вектор падающего на молекулу в направлении оси x электромагнитного излучения \mathcal{E}_n осциллирует, как показано на рис. 10.3, параллельно оси x , т. е. излучение плоско поляризовано, как это имеет место в современных схемах возбуждения спектров КР с помощью лазеров. Рассеянное под прямым углом (в направлении оси y) излучение \mathcal{E}_p направляется в щель S спектрометра. На пути этого излучения помещается поляризатор P , позволяющий измерять интенсивность рассеянного излучения, поляризованного в направлениях, перпендикулярном I_{\perp} и параллельном I_{\parallel} направлению поляризации электрического вектора падающего излучения. Измеряемое экспериментально отношение $\rho_n = I_{\perp}/I_{\parallel}$ называется степенью деполаризации рассеянного излучения данной частоты.

Если перейти к системе главных осей молекулы, являющихся осями эллипсоида поляризуемости a , b , c и совпадающих с осями внешней системы x , y , z , в начало которой помещена молекула, то проекция наведенного дипольного момента на ось составит

$$\mu_{ax} = \alpha_a \mathcal{E}_a,$$

$$\mu_{by} = \alpha_b \mathcal{E}_b,$$

$$\mu_{cz} = \alpha_c \mathcal{E}_c,$$

где α_a , α_b , α_c — главные значения эллипсоида поляризуемости.

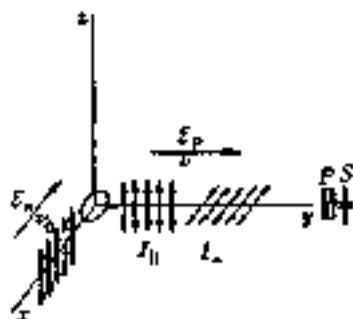


Рис. 10.3. Схема экспериментального изучения поляризации рассеянного света

Для изотропной молекулы, обладающей сферической симметрией, $\alpha_a = \alpha_b = \alpha_c = \alpha$. Для анизотропной молекулы выделяют, как известно, сферическую часть или среднее значение поляризуемости:

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_a + \alpha_b + \alpha_c)$$

и анизотропию поляризуемости:

$$\beta^2 = \frac{1}{2} [(\alpha_a - \alpha_b)^2 + (\alpha_b - \alpha_c)^2 + (\alpha_c - \alpha_a)^2].$$

Для изотропной молекулы $\beta^2 = 0$. В другом предельном случае — максимальной (полной) анизотропии (при $\alpha_a = \alpha_b = 0$, $\alpha_c \neq 0$) $\alpha = \alpha_c/3$, $\beta^2 = \alpha_c^2$.

Из физики известно, что для степени деполаризации релеевского рассеяния света при плоской поляризации падающего излучения теория дает следующее выражение:

$$P_{90} = \frac{3\beta^2}{45\alpha^2 + 4\beta^2}. \quad (10.1)$$

Таким образом, для релеевского рассеяния изотропных молекул $P_{90} = 0$ ($I_{\perp} = 0$), а при максимальной анизотропии $P_{90} = 1/3$.

При комбинационном рассеянии света, когда меняется колебательное состояние молекулы, интенсивность рассеянного излучения данной частоты ν_s зависит, как уже отмечалось, от производных элементов тензора поляризуемости по соответствующей нормальной координате Q_i в точке равновесия. Используя производные главных значений поляризуемости: $(\frac{\partial \alpha_i}{\partial Q_j})_{Q=0}$ ($i = a, b, c$), можно

вместо средней поляризуемости α и анизотропии β^2 использовать производные α'_k и β'^2_k и преобразовать формулу (10.1), записанную для релеевского рассеяния, в форму для степени деполаризации комбинационного рассеяния данной частоты ν_k :

$$\rho_{\text{лк}} = \frac{3\beta'^2_k}{45\alpha'^2_k + 4\beta'^2_k} \quad (10.2)$$

Но если средняя поляризуемость любой молекулы никогда не может быть равной нулю: $\alpha \neq 0$, то α'_k в точке равновесия может быть равна или не равна нулю в зависимости от типа симметрии нормального колебания. Так, для любого неполносимметричного нормального колебания $\alpha_k = 0$. Действительно, поляризуемости в точке равновесия соответствует экстремум, так как противоположные фазы неполносимметричного колебания приводят к одинаковой деформации эллипсоида поляризуемости, как уже отмечалось, например, при рассмотрении колебаний $\nu_{\text{ас}}$ и $\delta_{\text{д}}$ линейной трехатомной молекулы XY_2 (см. рис. 9.2 и 9.4). Тогда для всех неполносимметричных колебаний согласно уравнению (10.2) степень деполаризации $\rho_{\text{лк}} = 3/4$ и считаем, что полосы этих колебаний полностью деполаризованы (используют символ ρ).

Полносимметричные колебания (A, A_1, A', A_p, \dots) приводят к монотонному изменению эллипсоида поляризуемости от поворотной точки одной фазы до поворотной точки другой фазы (см. рис. 9.2, 9.3), так что в точке равновесия $\alpha'_k \neq 0$. Степень деполаризации таких колебаний лежит в пределах $0 \leq \rho_{\text{лк}} < \frac{3}{4}$, и принимаем, что соответствующие полосы КР полностью (при $\rho_{\text{лк}} = 0$) или частично (при $0 < \rho_{\text{лк}} < \frac{3}{4}$) поляризованы (символ ρ). Первое возможно только для молекул сферической симметрии, когда $\beta'^2_k = 0$ и $I_k = 0$.

Следует отметить, что при возбуждении спектров КР неполяризованным излучением, например светом ртутной лампы, как это было на практике до появления лазеров, выражения для степени деполаризации ρ рассеянного излучения отличаются по виду от уравнения (10.1) и (10.2). Имеется следующее соотношение величин:

$$\rho = \frac{2\rho_{\text{лк}}}{1 + \rho_{\text{лк}}} \quad (10.3)$$

т. е. $0 \leq \rho \leq \frac{3}{4}$, причем для полностью деполаризованных неполносимметричных колебаний $\rho = \frac{3}{4}$.

Таблица 10.3. Степень деполаризации ρ_0 некоторых линий комбинационного рассеяния

CS ₂		C ₆ H ₆		C ₆ H ₁₂	
ν , см ⁻¹	ρ_0	ν , см ⁻¹	ρ_0	ν , см ⁻¹	ρ_0
217	0,72 ± 0,01	606	0,75 ± 0,02	902	0,04
313	0,72 ± 0,02	992	0,04 ± 0,01	1028	0,65
456	0,01 ± 0,01	3063	0,21 ± 0,02		

В табл. 10.3 приведены достаточно надежно определенные (с нужными поправками) значения степеней деполаризации некоторых линий для жидких веществ (тетрафторида углерода, бензола и циклогексана), которые могут служить эталонными измерениями ρ_0 в спектрах КР жидкостей.

10.3. Контуры вращательной структуры полос

В газовой фазе вещества молекулы имеют возможность достаточно свободного вращения, а иногда вращение молекул, хотя и затрудненное, возможно также в конденсированных фазах.

Для полярных двухатомных молекул при колебательном переходе правило отбора для вращательного квантового числа $J' - J'' = \Delta J = \pm 1$. Это приводит к появлению частот вращательной структуры колебательно-вращательной полосы, образующих ее *R*-ветвь, если $\Delta J = +1$, и *P*-ветвь, если $\Delta J = -1$. Соответствующие переходы схематично показаны на рис. 10.4. Частоты *R*- и *P*-ветвей в приближении жесткого ротатора и отсутствии колебательно-вращательного взаимодействия выражаются формулами:

$$\begin{aligned} \omega_R &= \omega_0 + B[(J'' + 1)(J'' + 2) - J''(J'' + 1)] = \omega_0 + 2B(J'' + 1) \\ & \quad (J'' = 0, 1, 2, 3, \dots), \\ \omega_P &= \omega_0 + B[J'(J' + 1) - (J' + 1)(J' + 2)] = \omega_0 - 2B(J' + 1) \\ & \quad (J' = 0, 1, 2, 3, \dots), \end{aligned} \quad (10.4)$$

или общей формулой

$$\omega = \omega_0 + 2Bm \quad (m = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots), \quad (10.5)$$

где ω_0 — начало полосы (или фактически отсутствующая в спектре частота чисто колебательного перехода); B — вращательная посто-

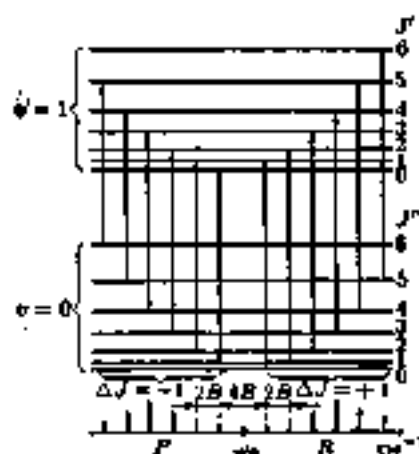


Рис. 10.4. Переходы между вращательными подуровнями колебательных состояний двухатомной молекулы, дающие P- и R-ветви частот колебательно-вращательной полосы в ИК-спектре поглощения



Рис. 10.5. Контуры вращательной структуры ИК-полосы поглощения CO при низком разрешении

линия (см. гл. 5); $m = J + 1$, при $\Delta J = +1$ $m > 0$ (R-ветвь), при $\Delta J = -1$ $m < 0$ (P-ветвь).

Распределение интенсивности между компонентами вращательной структуры определяется заселенностью вращательных подуровней колебательного состояния, которая по закону Больцмана и с учетом того, что каждый вращательный уровень имеет степень вырождения $2J + 1$, может быть выражена как $N_J = N_0(2J + 1) \times \exp(-E_J/kT)$, где энергия J -того уровня $E_J = hcB_J(J + 1)$. Максимально заселенным при температуре T является уровень с квантовым числом $J_{\text{max}} = \sqrt{kT/2hcB} - \frac{1}{2}$, что легко получить, продифференцировав N_J по J и приравняв dN_J/dJ нулю. Тогда, учитывая уравнение (10.5) и что $m = J + 1$, для частот максимумов интенсивности в R- и P-ветвях можно записать:

$$\omega_{R(\text{max})} = \omega_0 + 2B \left(\sqrt{kT/2hcB} + \frac{1}{2} \right),$$

$$\omega_{P(\text{max})} = \omega_0 - 2B \left(\sqrt{kT/2hcB} + \frac{1}{2} \right).$$

Расстояние между максимумами:

$$\Delta\omega_{R-P} = \sqrt{8kTB/hc + 2B}. \quad (10.6)$$

Таким образом, грубо приближенное значение вращательной постоянной B , а следовательно, и момента инерции, и межтонного расстояния можно получить даже при плохом разрешении колебательно-вращательного спектра по положению максимумов R -ветви контура полосы. Так, например, на рис. 10.5 показан контур основной колебательно-вращательной полосы CO , полученный в ИК спектре с очень низким разрешением при $T \sim 300$ К. Расстояние между максимумами $\Delta\omega_{R-P} \sim 50 \text{ см}^{-1}$. Отсюда $B \sim 1,7 \text{ см}^{-1}$, что достаточно близко к значению $B = 1,915 \text{ см}^{-1}$, полученному из анализа разрешенной вращательной структуры R - и P -ветвей той же полосы (точное значение по микроволновым данным $B = 1,92118 \text{ см}^{-1}$).

Исследование контуров вращательной структуры полос в ИК спектрах многоатомных молекул может быть полезным для отнесения колебательных частот. Как и в случае чисто вращательных спектров (см. гл. 5), рассмотрим разные типы молекулярных волчков. Для линейных молекул и симметричных волчков можно выделить два типа колебательных переходов или нормальных колебаний: параллельный \parallel и перпендикулярный \perp . При первом (\parallel) происходит изменение компоненты электрического дипольного момента в направлении главной оси вращения, совпадающей с осью симметрии высшего порядка (C_{∞} у линейной молекулы и C_n , где $n > 2$, у симметричного волчка), т. е.

$$\left(\frac{\partial \mu_a}{\partial Q_k}\right)_0 \neq 0, \quad \left(\frac{\partial \mu_{bc}}{\partial Q_k}\right)_0 = 0.$$

При втором (\perp) типе колебаний изменение компоненты дипольного момента происходит в направлении, перпендикулярном оси a :

$$\left(\frac{\partial \mu_a}{\partial Q_k}\right)_0 = 0, \quad \left(\frac{\partial \mu_{bc}}{\partial Q_k}\right)_0 \neq 0.$$

При параллельных и перпендикулярных переходах различен характер колебательно-вращательного взаимодействия и правила отбора для вращательных переходов, что приводит к разному виду

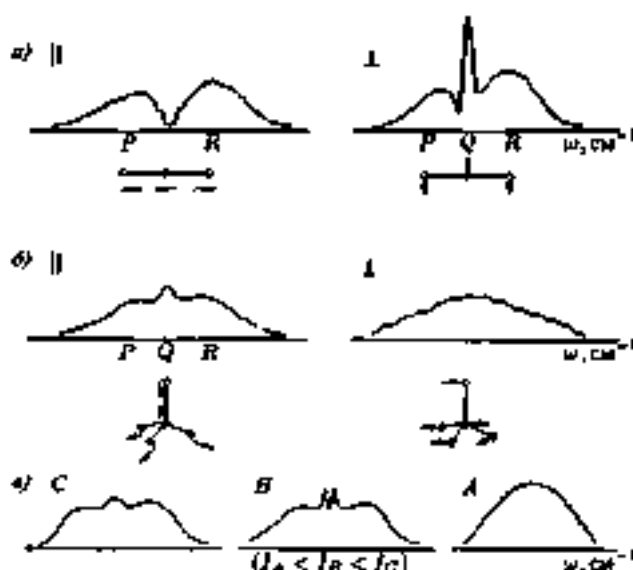


Рис. 10.6. Примерные контуры вращательной структуры колебательно-вращательных полос в ИК спектрах:

а — линейная молекула; б — молекула типа симметричного волчка; в — молекула типа асимметричного волчка

контуров параллельных (||) и перпендикулярных (⊥) полос в ИК спектрах поглощения.

У линейных молекул правила отбора колебательно-вращательных переходов следующие:

для ||-полос:

$$\Delta v = \pm 1, \quad \Delta J = \pm 1;$$

для ⊥-полос:

$$\Delta v = \pm 1, \quad \Delta J = 0, \pm 1,$$

а примерный вид контуров полос показан на рис. 10.6, а.

Выражение вращательной энергии молекул типа симметричного волчка зависит (см. гл. 5) от двух квантовых чисел J и K , а в зависимости от соотношения вращательных постоянных A и B различают вытянутый волчок ($A > B$), например молекула CH_3Br , и сплюснутый волчок ($A < B$), например молекула C_2H_2 . Для основных

колебательно-вращательных переходов $\Delta v = \pm 1$, при этом правила отбора

для \parallel -полос:

$$\Delta J = 0, \pm 1, \quad \Delta K = 0, \text{ если } K \neq 0;$$

$$\Delta J = \pm 1, \quad \Delta K = 0, \text{ если } K = 0,$$

для \perp -полос:

$$\Delta J = 0, \pm 1; \quad \Delta K = \pm 1.$$

Примерный вид контуров полос вращательной структуры показан на рис. 10.6.б, где даны также для молекулы CH_3Br примеры параллельных и перпендикулярных колебаний. На рис. 10.1 для молекул XU_3 симметри C_{3v} и D_{3h} , представляющих сплюснутые симметричные волчки, также указано, какие полосы в ИК спектре являются параллельными, а какие перпендикулярными.

Для молекул типа асимметричного волчка, когда все главные моменты инерции и, следовательно, вращательные постоянные различны (обозначаются в следующем порядке: $I_a < I_b < I_c$; $A > B > C$), правила отбора для $\Delta J = 0, \pm 1$, а для ΔK меняются в зависимости от поляризации переходов в направлении разных главных осей. В принципе можно различать три типа контуров вращательной структуры полос асимметричных волчков: A, B, C (рис. 10.6.в).

Молекулы типа сферического волчка, у которых все главные моменты инерции равны, для активных в ИК спектре колебаний правила отбора $\Delta J = 0, \pm 1$ и нет каких-либо характерных различий контуров вращательной структуры полос, как для других типов волчков.

10.4. Групповые или характеристические частоты

В химии, особенно органической, уже давно и широко вошел в практику структурно-групповой анализ по колебательным спектрам. Он базируется прежде всего на концепции так называемых групповых или характеристических частот, хотя в последнее время все больше внимания обращают также на интенсивности полос.

На определенном, каждом нормальном колебании — это колебание всей молекулы в целом (см. выше); тем не менее некоторые из них могут быть в большей или меньшей степени локализованы на каком-то отдельных связях, структурных фрагментах или группах атомов. При этом оказывается, что для некоторых фрагментов или

связей, в каких бы молекулах они ни находились, характерны свои более или менее узкие интервалы групповых частот, а нередко и относительные интенсивности полос. Так, например, при наличии в молекуле карбонильной группы $>C=O$ в ИК спектре всегда наблюдается очень сильная полоса поглощения в области $\sim 1700 \text{ см}^{-1}$. В общем случае для всего множества классов соединений, содержащих эту группу, интервал частот колебаний группы $C=O$ весьма широк, но при рассмотрении отдельных классов соединений с учетом окружения данной группы характерные для них интервалы частот $\nu(C=O)$ сильно сужаются (табл. 10.4).

Рассмотрим линейное преобразование координат, обратное представленному уравнениями (8.19), (8.20), в развернутом виде:

$$\left. \begin{aligned} Q_1 &= l_{11}q_1 + l_{12}q_2 + l_{13}q_3 + \dots + l_{1n}q_n \\ Q_2 &= l_{21}q_1 + l_{22}q_2 + l_{23}q_3 + \dots + l_{2n}q_n \\ Q_i &= l_{i1}q_1 + l_{i2}q_2 + l_{i3}q_3 + \dots + l_{in}q_n \\ &\dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ Q_n &= l_{n1}q_1 + l_{n2}q_2 + l_{n3}q_3 + \dots + l_{nn}q_n \end{aligned} \right\} \quad (10.7)$$

Предположим, что нормальная координата Q_i соответствует колебанию, характеризуемому групповой частотой $\nu_{C=O} \approx 1700 \text{ см}^{-1}$, а внутренняя естественная координата, введенная как изменение длины связи $C=O$, $q_3 = \Delta r_{C=O}$.

Тогда в уравнении (10.7) для Q_i наибольшее значение имеет коэффициент линейного преобразования l_{i3} , т. е. с наибольшей амплитудой меняется именно естественная координата q_3 , и i -тое нормальное колебание локализовано в основном на связи $C=O$. Другие коэффициенты l_j ($j = 1, 2, 4, 5, \dots$) могут быть при этом равны или не равны нулю. При анализе спектров с использованием групповых частот следует находить по возможности все характерные для данной группы частоты, учитывая при этом также ее локальную симметрию и относительные интенсивности полос в ИК и КР спектрах.

Так, например, у группы типа $-AX_2$ локальная симметрия C_{2v} , и имеются шесть основных колебательных частот (приближенно считаем, что атом A привязан к бесконечно большой массе, т. е. рассматриваем систему из четырех масс), а у группы $-AX_3$ локальная симметрия C_{3v} и девять колебательных степеней свободы (пять масс), но наблюдаются также шесть частот, так как три из них соответствуют (каждая) дважды вырожденным колебаниям.

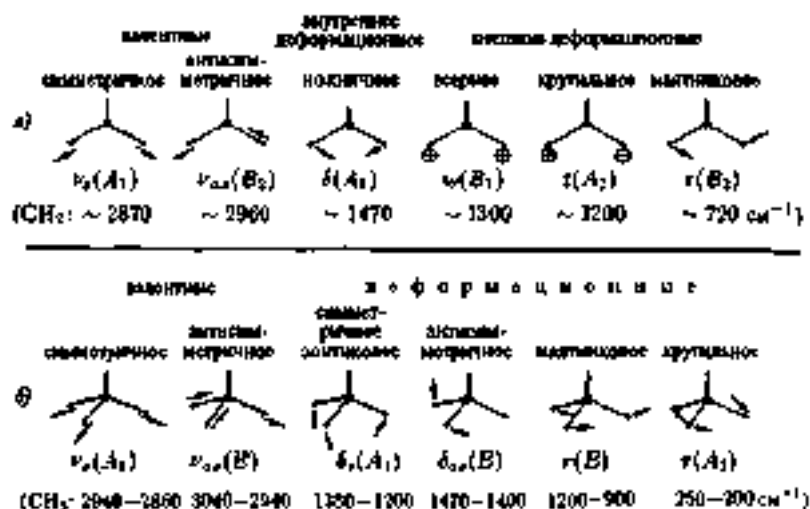
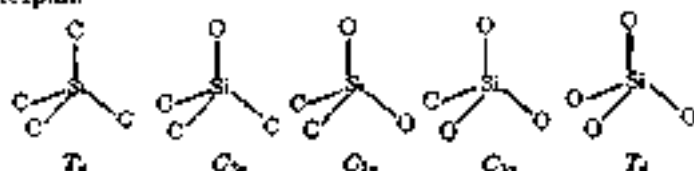


Рис. 10.7. Колебания групп $-CH_2$ и $-CH_3$ и значения соответствующих частот для метиленовой и метильной групп

Колебания фрагментов молекулы, разделенные тяжелыми атомами (Si, Ge, Hg и т. п.), часто смешаны и могут рассматриваться отдельно. Это так называемый барьерный эффект тяжелого атома. Колебания же центрального фрагмента, образуемого самым тяжелым атомом и его ближайшим окружением, надо рассматривать в целом с учетом его локальной симметрии. Так, например, при последовательном изменении углерод-кислородного окружения атома кремния в кремнийорганических соединениях могут быть представлены фрагменты, принадлежащие следующим точечным группам симметрии:



Без учета симметрии нельзя правильно охарактеризовать ни валентные, ни деформационные колебания каждого из этих фрагментов, и неправильно будет просто указывать, например, одну какую-то частоту валентного колебания Si-O или Si-C.

Таблица 10.4. Характеристические частоты валентных колебаний для некоторых кратных связей

$\nu, \text{см}^{-1}$		$\nu, \text{см}^{-1}$	
C=C		Сложные эфиры	
Алкены	1680 - 1620	алифатические	1750 - 1735
цис-Замещенные	1665 - 1635	непредельные	1730 - 1710
транс-Замещенные	1675 - 1640	виниловые и	
Циклические	1650 - 1550	ароматические	1800 - 1770
Сопряженные	1660 - 1530	Лактоны	1850 - 1720
		Ангидриды	
C=C=C		-C=N	
Алкены	$\nu_{\text{ас}}$ 1970 - 1940	В открытой цепи	
	$\nu_{\text{с}}$ 1070 - 1060	α, β -Непредельные	
C≡C		В цикле	
Алкены	2270 - 2190	-C≡N	
-C≡C-H	2140 - 2100	Нитрилы предельные	
-C=O		α, β -Непредельные	
Кетоны		Арилнитрилы	
алифатические	1725 - 1700	Изонитрилы	
непредельные	1690 - 1660	-N=O	
аралкетоны	1700 - 1680	-O-N=O	
диферилкетоны	1670 - 1660	C-N=O	
циклические	1780 - 1700	N-N=O	
динитены	α 1730 - 1710	-N=N-	
	β 1640 - 1535	Азосоединения	
Альдегиды		Азиды-N ₃	
алифатические	1740 - 1720	-C=S	
непредельные	1705 - 1650	-S=O	
ароматические	1715 - 1685	-P=O	
Карбоновые кислоты			
мономер	1780		
димер	1725 - 1700		
непредельные	1715 - 1680		
ароматические	1700 - 1680		

Пользуясь концепцией групповых или характеристических частот, необходимо помнить о ее ограничениях. Отсутствие в молекуле какой-то связи или фрагмента доказывается на основании отсутствия в ИК и КР спектрах соответствующих характеристиче-

ских или групповых частот более надежно, чем наличие в молекуле тех или иных связей или фрагментов по наблюдаемым в спектрах полосам, предположительно принимаемым за характеристические.

Дело в том, что полоса может быть обусловлена какими-то осколками другими колебаниями молекулы. При использовании характеристических или групповых частот надо рассматривать достаточно широкий интервал возможных для данной группы частот и учитывать относительно интенсивность полос как в ИК, так и в КР спектрах. Так, например, полоса валентных колебаний этиленовой связи $\nu_{C=C}$ в области 1600 см^{-1} интенсивна в спектре КР, тогда как в ИК спектре она слабая, а при центросимметричном замещении совсем не наблюдается. Наоборот, карбонильная полоса очень интенсивна в ИК спектре и гораздо менее интенсивна в спектрах КР.

Иногда для идентификации соединения или, по крайней мере, какого-то фрагмента определенного строения, или типа замещения используют не только характерные полосы, но целые участки спектра, имеющие характерный вид с учетом всех полос и распределения интенсивности в данной области. Это может относиться как к фундаментальным частотам, так и к обертонам и составным частотам. Например, при различных типах замещения бензольного кольца внеплоскостные колебания незамещенных атомов водорода дают весьма характерные наборы основных частот в области $\sim 700-900 \text{ см}^{-1}$ (см. форзацы), а в области $1650-2000 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются очень характерные сочетания полос ИК спектров поглощения, обусловленные обертонами и составными частотами. По таким спектрам, представленным на рис. 10.8, достаточно надежно определяется тип замещения бензольного кольца.

Чем меньше различаются массы атомов в молекуле, тем сильнее происходит смешение колебаний и труднее выделить какие-то групповые частоты. Особенно это касается многих неорганических соединений. В молекулах органических соединений мало характеристичны или совсем нехарактеристичны скелетные, прежде всего деформационные колебания углеродного скелета, включающего и другие атомы (O, N и др.). В то же время, установлены многие достаточно тонкие закономерности изменения частот колебаний фрагментов молекул даже в зависимости от их конформации. Например, у четырехатомного углеродного или кремний-углеродного скелета с

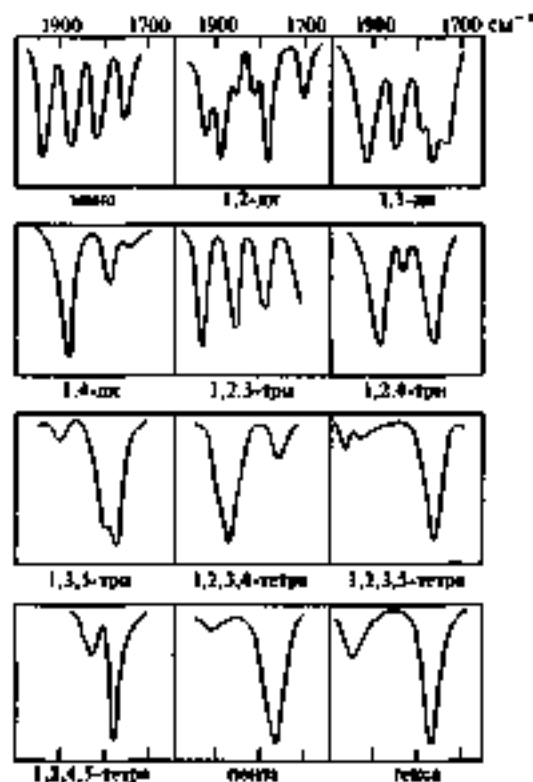
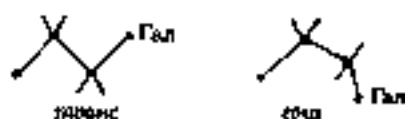


Рис. 10.8. Характерные спектральные кривые ИК поглощения для разных типов замещения бензольного кольца в области $1650-2000 \text{ см}^{-1}$

атомом галогена $\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{Гал}$ или $\text{C}-\text{C}-\text{Si}-\text{Гал}$ возможны, как известно, поворотные изомеры



характеризующиеся изменением двугранного угла на $\sim 120^\circ$. Этого оказывается достаточно, чтобы некоторые частоты колебаний фрагмента существенно различались. Так, частота, условно называемая частотой валентного колебания $\nu_{\text{C}-\text{Гал}}$, у транс-конформера выше (примерно на 100 см^{-1}), чем у гаучи-конформера, а, например, частота деформационного колебания $\delta_{\angle \text{CCSi}}$ транс-конформера ни-

же (примерно на 50 см^{-1}), чем *ганц*-конформеры. Имеются соответственно различия групповых частот при экваториальном e и экваториальном e замещения циклогексана и т. д. Данные такого рода по групповым частотам позволяют делать выводы об устойчивых конформациях молекул.

Рассмотрим интересный пример изучения поворотной изомерии 1,4-дибромбутана. В этой молекуле имеются три связи $\text{C}-\text{C}$, при заторможенном внутреннем вращении вокруг которых возможна поворотная изомерия, т. е. *транс*- (*T*) или *ганц*- (*G*) расположение двух атомов C или C и Br . Всего можно представить 10 шахматных конформаций молекулы $\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$: (1) *TTT*, (2) *TTG*, (3) *TTG'*, (4) *TGG*, (5) *TGG'*, (6) *TGG'*, (7) *TGG'*, (8) *GGG*, (9) *GGG'*, (10) *GGG'*, три из них (1, 2, 3) показаны на рис. 10.9. Теоретически все они должны иметь различающиеся колебательные спектры, но практически многие частоты каждого конформера будут совпадать с какими-то частотами некоторых других конформеров. Так, например, валентные колебания $\text{C}-\text{Br}$ двух групп CH_2Br практически оказываются мало связаны между собой, т. е. частоты $\nu_{\text{C}-\text{Br}}$ симметричных и антисимметричных колебаний близки и зависят, в основном, от конформации фрагмента $-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$.

Таким образом, в указанном выше ряду для (1) и (5) конформеров должны наблюдаться только частоты $\nu_{\text{C}-\text{Br}}$, характерные для *транс*-конформации данного фрагмента, а для конформеров (2), (3), (8), (9) и (10) — только частоты $\nu_{\text{C}-\text{Br}}$, характерные для *ганц*-конформации фрагмента, а для (4), (6) и (7) конформеров — те и другие частоты. В ИК спектре жидкого вещества (рис. 10.10, кривая 1) наблюдаются полосы с максимумами ~ 646 и 555 см^{-1} , относимые к валентным колебаниям $\text{C}-\text{Br}$ соответственно *транс*- и *ганц*-конформации фрагмента $\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$. Спектр жидкости по числу наблюдаемых в нем (во всей области) частот и его температурной зависимости свидетельствует о наличии равновесной смеси конформеров.

Конечно, не все конформации указанного ряда одинаково устойчивы и, возможно, не все даже существуют реально в сколько-нибудь заметных концентрациях. Некоторые качественные оценки можно сделать на моделях, отвергая стерически затрудненные конформации. Надежную идентификацию всех реально существующих в парах и жидкости конформаций осуществить по колебательным спектрам, к сожалению, не представляется возможным. Что касается кристаллической фазы, то для нее это сделать проще. На рис. 10.10 (кривая 2) мы видим впечатляющее упрощение спектра вещества при его замораживании.

Сравнение со спектром КР кристаллической фазы показало, кроме того, выполнение правила альтернативного запрета. Это однозначно свидетельствует, что в твердом состоянии 1,4-дибромбутана остается только

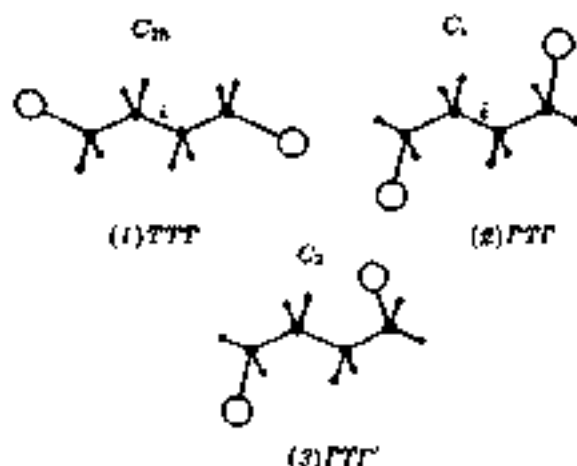


Рис. 10.9. Некоторые из устойчивых поворотных изомеров 1,4-дибромбутана

одни, причем centrosymmetricный конформер. На рис. 10.9 показаны два конформера (1) и (2), относящиеся к точечным группам C_{2h} и C_2 соответственно, у которых имеется центр симметрии. Выбор между ними можно сделать, основываясь на том, что в спектре «выделяется» полоса 546 см^{-1} , характерная для транс-конформации, и остается полоса 555 см^{-1} гомо-конформации фрагмента $\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$, что согласуется также с относительным рядом других полос. У конформера (3) (рис. 10.9),

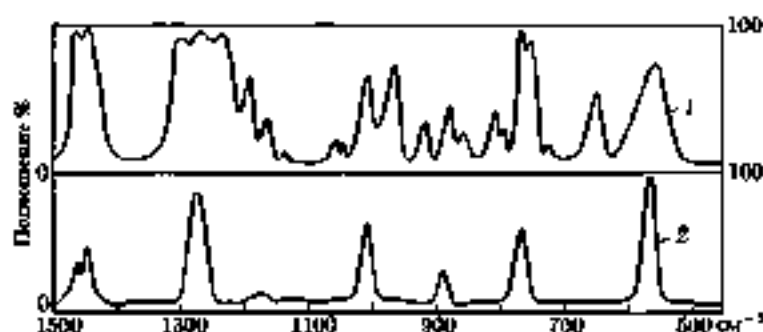


Рис. 10.10. ИК спектр жидкого (1) и кристаллического (2) 1,4-дибромбутана

как и других менее устойчивых конформеров с *gauche*-ориентацией обоих атомов Вг, нет центра симметрии.

Таким образом, делается вполне определенный вывод о том, что в кристаллической модификации 1,4-дибромбутана, полученной при равновесном замораживании жидкости, имеется только конформер (S) *C₂* симметрии С.

10.5. Изотопные эффекты

Исследование колебательных спектров изотопных разновидностей молекул может существенно облегчить отнесение полос, т. е. интерпретацию спектров, помогает в решении обратной колебательной задачи, т. е. в нахождении силового поля молекулы. В адиабатическом приближении предполагается, что при изотопозаменении распределение электронной плотности, равновесные межъядерные расстояния, функция потенциальной энергии и силовые постоянные (матрица F), через которые она выражается, остаются неизменными. Различия в массах ядер приводят лишь к изменению кинетической энергии, т. е. коэффициентов кинематического взаимодействия (матрица G), чем и обуславливаются различия колебательных частот изотопных разновидностей молекул. Эти различия, вообще говоря, должны быть тем значительнее, чем больше отношение масс изотопов m^i/m (индексом i обозначены величины, относящиеся к более тяжелому изотопу). Поэтому наибольший изотопный эффект дает, например, замещение атома водорода (протия) тритием и дейтерием. Для двухатомных молекул X - H (или, приближенно, для такой связи в многоатомной молекуле), исходя из выражения для гармонической частоты $\omega = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$, легко получить соотношение

$$\frac{\omega}{\omega_1} = \sqrt{\frac{\mu_1}{\mu}} \quad (10.8)$$

При $m_x \gg m_H$ замена водорода дейтерием приводит к пониженной частоты в $\sqrt{2}$ раз, а тритием — в $\sqrt{3}$ раз ($\omega_{X-D} \approx \omega_{X-H}/\sqrt{2}$; $\omega_{X-T} \approx \omega_{X-H}/\sqrt{3}$). Аналогично меняются и частоты деформационных колебаний, например, в молекулах (или группах) DXD по сравнению с HXH (в $\sqrt{2}$ раз). У многоатомных молекул это приближенно выполняется только для строго характеристических колебаний, а вообще смещение частоты колебания с участием ядра

Таблица 10.5. Частоты колебаний (см^{-1}) молекул изотопных разновидностей синильной кислоты

Молекула XCN	$\nu_{\text{C-X}}$	δ	$\nu_{\text{C-N}}$
HCN	3311	712	2097
DCN	2630	569	1925
TCN	2460	513	1724

тяжелого изотопа меньше оцениваемого по соотношению (10.8), и при изотопозамещении могут меняться также другие частоты. В табл. 10.5 видно, например, что у циангидрогенной (синильной) кислоты частоты $\nu_{\text{C-D}}$ и $\nu_{\text{C-T}}$ понижаются по сравнению с $\nu_{\text{C-H}}$ не в $\sqrt{2}$ или $\sqrt{3}$ раз, а значительно меньше (приблизительно в $\sqrt{1,6}$ или $\sqrt{1,8}$ раз), причем сильно меняются (понижаются) также частоты $\nu_{\text{C-N}}$ и δ , т. е. колебание $\nu_{\text{C-N}}$ не является характерным. В то же время, например, для молекул PH_3 и PD_3 (см. разд. 10.1) частоты всех четырех колебаний у дейтерированной молекулы выше, чем у легкой, почти точно в $\sqrt{2}$ раз.

Дейтерирование широко применяется при определении силовых постоянных, так как из-за сильного изменения частот (до нескольких сотен и даже тысяч см^{-1}) удается получить существенно разные уравнения. Что касается использования изотопных сдвигов полз в спектрах для отнесения частот, то выгоднее даже изотопозамещение с приближенно одинаковыми массами, например ^{10}B , ^{11}B , ^{13}C , ^{12}C , ^{14}N , ^{15}N , ^{16}O , ^{18}O и т. д. Сдвиг частот при этом невелик (до нескольких десятков см^{-1}), но легко регистрируется и сильно не искажает вида спектра, позволяя легко сопоставлять полосы изотопных разновидностей молекул.

Существует ряд важных соотношений и правил для частот изотопных разновидностей молекул, облегчающих отнесение частот и позволяющих даже по известным частотам одних изотопных разновидностей предсказывать частоты других еще не изученных разновидностей молекул. В приближении гармонических колебаний справедливо правило: при замене одного или нескольких атомов молекулы атомами более тяжелых изотопов частоты нормальных колебаний уменьшаются или, по крайней мере, не увеличиваются.

Другое правило, называемое правилом произведений, может быть сформулировано следующим образом: отношение произведения фундаментальных частот одного изотопного вида молекулам

* Формулы (10.8) и (10.9) справедливы и для молекул с несколькими атомами одного и того же изотопа.

к произведению частот другого вида зависит только от масс атомов и геометрической структуры молекулы. Его можно записать в виде

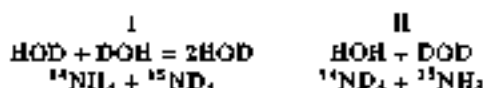
$$\prod_k \frac{\omega_k^I}{\omega_k} = \left(\frac{\det G^I}{\det G} \right)^{1/2}. \quad (10.9)$$

Частный случай этого правила для двухатомной молекулы был уже представлен соотношением (10.8).

Правило суммы для квадратов частот λ можно сформулировать так: если совокупность изотопных разновидностей молекул разбивается на группы I и II так, что в группах имеется по одинаковому числу эквивалентных атомов каждого изотопного вида, то сумма квадратов фундаментальных частот всех молекул одной группы (I) равна соответствующей сумме для другой группы (II):

$$\sum_I \sum_{i=1}^n \lambda_i = \sum_{II} \sum_{j=1}^m \lambda_j. \quad (10.10)$$

Например, для конкретных рядов изотопных разновидностей молекул воды и аммиака, выбранных как показано ниже, можно образовать следующие группы:



Тогда для молекул воды из соотношения (10.10) следует

$$2 \sum_{i=1}^3 \lambda_i(\text{HOD}) = \sum_{j=1}^3 \lambda_j(\text{HOH}) + \sum_{j=1}^3 \lambda_j(\text{DOD}),$$

а для изотопных разновидностей молекул аммиака, имеющих одинаковую симметрию, правило (10.10) должно выполняться для квадратов частот колебаний каждого типа симметрии (A_1 и E) в отдельности:

$$\sum_{i=1}^2 \lambda_i^{A_1}({}^{14}\text{NH}_3) + \sum_{i=1}^2 \lambda_i^{A_1}({}^{15}\text{ND}_3) = \sum_{i=1}^2 \lambda_i^{A_1}({}^{14}\text{ND}_3) + \sum_{i=1}^2 \lambda_i^{A_1}({}^{15}\text{NH}_3)$$

и аналогично для частот дважды вырожденных колебаний.

Другие применения колебательных спектров

11.1. Определение силовых полей молекул

Нахождение силового поля молекулы связано с решением обратной колебательной задачи, которая, как большинство обратных задач в физике, относится к разряду некорректных в математическом понимании. Только для двухатомных молекул существует взаимнооднозначная связь между гармонической частотой ω_c и силовой постоянной k_c :

$$k_c = 4\pi^2 c^2 \omega_c^2 \mu, \quad (11.1)$$

где μ — приведенная масса.

В случае многоатомных молекул обратная колебательная задача однозначно не решается, а при ее решении приближенными методами обычно ограничиваются гармоническим силовым полем.

Простейшим приближением при выборе силового поля многоатомной молекулы является модель валентных сил, отражающая специфику химической и пространственной структуры молекулы. В этом приближении рассматриваются силы, противодействующие растяжению и сокращению валентных химических связей, деформации валентных и двугранных углов, кручению групп атомов вокруг связей, т. е. изменениям равновесных геометрических параметров, которые образуют систему внутренних естественных координат. Силовые постоянные, или элементы матрицы потенциальной энергии, представляют вторые производные потенциальной энергии по естественным координатам в положении равновесия:

$$F = [f_{ij}], \quad f_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_{q_i=q_j=q_i^0}$$

В приближении простого валентно-силового поля принимаются неравными нулю только диагональные силовые постоянные, но это очень грубое приближение, дающее большую ошибку в оценке параметров колебательных спектров. Оно может служить, однако, исходным при решении обратной колебательной задачи, т. е. при нахождении какими-то методами более удовлетворительного об-

общенного валентно-силового поля, в котором наряду с диагональными элементами матрицы потенциальной энергии появляется ряд отличных от нуля недиагональных элементов.

Порядок величины силовых постоянных растяжения связей может быть известен уже из данных по двухатомным молекулам.

Для двухатомных молекул силовые постоянные k_e ($\text{Н} \cdot \text{см}^{-1}$) и равновесные межъядерные расстояния r_e связаны, согласно Веджеру, эмпирическим соотношением

$$k_e = \frac{a_{ij}}{2(r_e - b_{ij})^3} \quad (11.2)$$

где a_{ij} , b_{ij} — постоянные для молекул, образованных атомами элементов i -того и j -того периодов. Так, например, для галридов элементов второго периода это соотношение имеет вид

$$k_e = \frac{2,52}{2(r_e - 0,30)^3} \quad \begin{matrix} \text{и} \\ \text{и} \end{matrix}$$

и соотношение

$$k_e = \frac{1,86}{2(r_e - b_{ij})^3},$$

где $b_{22} = 0,68$, $b_{23} = 0,90$, $b_{33} = 1,18$, можно использовать для оценки силовых постоянных двухатомных молекул, образованных атомами второго (индекс 2) и третьего (индекс 3) периодов.

В общем случае силовое поле молекулы можно искать путем решения обратной колебательной задачи, используя матричное уравнение (8.22):

$$GFL = LA.$$

Если формы колебаний нормированы, можно записать:

$$LGFL = LA. \quad (11.3)$$

При известных значениях экспериментальных колебательных частот, т. е. при известной диагональной матрице A и каждой из расчетом матрице коэффициентов кинематического взаимодействия G , можно попытаться найти матрицу F . Однако решение этой задачи встречает принципиальные трудности.

В общем случае несимметричной многоатомной молекулы при n -колебательных степенях свободы число независимых силовых постоянных равно $\frac{n(n-1)}{2}$, а для симметричной молекулы, являющейся

по n^2 координат симметрии каждого типа симметрии S , это число меньше и равно сумме $\sum_S \frac{F^2(p^2+1)}{2}$ по всем типам. Реально для больших молекул в приближении обобщенного валентно-силового поля число искоемых силовых постоянных может быть, конечно, существенно меньше, так как многими далекими взаимодействиями можно пренебречь, т. е. соответствующие недиагональные элементы матрицы F приравняются нулю. Но во всяком случае для решения обратной колебательной задачи необходимы дополнительные данные, а методы ее решения приближенные и не позволяют найти истинное силовое поле.

Одним из основных источников дополнительной информации служит использование изотопных разновидностей молекул, для которых в адiabатическом приближении принимается неизменность силовых полей.

В последнее время эта проблема решается на основе более строгой математической постановки обратной колебательной задачи и применения *реализующих алгоритмов*. С точки зрения химика разумен выбор силового поля молекулы, наилучшим образом согласующегося с представлениями теории химического строения. За нулевое приближение поэтому выбирают, например, валентно-силовое поле. Существуют различные другие методы выбора силовых полей, включая полуэмпирические и неэмпирические квантово-механические расчеты. Для уточнения решения задачи используются дополнительные экспериментальные данные, например, по среднеквадратичным амплитудам колебаний атомов, найденными методом газовой электронографии, по корриктурным постоянным, постоянным центробежного искривления, интенсивности полос и т. д.

Строго говоря, силовые постоянные не обладают свойством переносимости, так как зависят от выбора всех естественных координат, т. е. от строения молекулы в целом. Однако эта зависимость между отдельными фрагментами молекулы в количественном выражении может быть мала. На этом основывается использование наборов силовых постоянных для определенных структурных элементов.

Рассмотрим типы и размерности силовых постоянных для модели валентных сил. Самые естественные координаты имеют при использовании такой модели разные размерности: одни — размерность длины, а другие — размерность угла. Различаются три типа силовых постоянных: 1) диагональный (f_{ii}) или недиагональный

(f_{ij} , $i \neq j$) элемент матрицы F , относящийся к паре координат изменения длин связей — f_{ij} , выражаемый в единицах СИ в виде $\text{Н} \cdot \text{м}^{-1}$ (10^3 дин \cdot см $^{-1}$); 2) диагональный или недиагональный элемент матрицы F , относящийся к паре координат изменения каких-то углов f_{α} , выражаемый в единицах $\text{Н} \cdot \text{м}$ (10^3 дин \cdot см); 3) недиагональный элемент матрицы F , относящийся к координате изменения длин связей и координате изменения какого-то угла $f_{\alpha\beta}$ и измеряемый в СИ единицами Н (10^3 дин).

Нередко при колебательных расчетах для удобства делают внутренние естественные координаты безразмерными. При этом изменения длин связей выражают, выбрав в качестве единицы измерения длину какой-то связи (в частности, C-H , т. е. $r_0 = 1,09 \cdot 10^{-8}$ см), а изменения углов выражают в радианах. При использовании таких безразмерных геометрических параметров элементы матрицы кинетической энергии G также делают безразмерными, выражая массы атомов через массу какого-то атома, условно принятую за единицу (в частности, массу атома водорода $m_0 = 1,008 \cdot 1,66 \cdot 10^{-24}$ г или иногда так называемую спектроскопическую массу водорода, равную 1,008 а.е.м.). Тогда удобной единицей всех силовых постоянных в колебательных расчетах является 10^6 см $^{-2}$, а рассчитываемые частоты имеют размерность 10^3 см $^{-1}$. Диапазон же колебательных частот (волновых чисел) молекул составляет, как известно, от десятков до тысяч см $^{-1}$. Численные значения как безразмерных элементов τ_{ij} матрицы G , так и силовых постоянных f_{ij}^* — элементов матрицы F в 10^6 см $^{-2}$ зависят от выбора единиц длины r_0 и массы m_0 .

Существует следующая связь между значениями этих силовых постоянных и постоянных в СИ (численные коэффициенты даны при указанном выше выборе r_0 и m_0):

$$f_{ij}^* (10^6 \text{ см}^{-2}) = \frac{1}{4\pi^2 c^2 m_0} 10^{-6} f_{ij} (\text{Н} \cdot \text{м}^{-1}) = 1,68 \cdot 10^{-8} f_{ij} (\text{Н} \cdot \text{м}^{-1}),$$

$$f_{\alpha}^* (10^6 \text{ см}^{-2}) = \frac{1}{4\pi^2 c^2 m_0 r_0^2} 10^{-6} f_{\alpha} (\text{Н} \cdot \text{м}) = 1,43 \cdot 10^4 f_{\alpha} (\text{Н} \cdot \text{м}),$$

$$f_{\alpha\beta}^* (10^6 \text{ см}^{-2}) = \frac{1}{4\pi^2 c^2 m_0 r_0} 10^{-6} f_{\alpha\beta} (\text{Н}) = 1,54 \cdot 10^{-2} f_{\alpha\beta} (\text{Н}).$$

По силовым постоянным молекул имеется справочный материал, который служит основой для построения приближенных матриц потенциальной энергии F в колебательных расчетах многих рядов многоатомных молекул.

11.2. Корреляции силовых постоянных молекул с другими свойствами

Силовые постоянные могут помочь выявлению некоторых закономерностей и позволяют косвенно оценивать существенные различия электронной структуры молекул. Валентные силовые постоянные коррелируют с энергией связи, закономерно растут с увеличением кратности связи и уменьшением ее длины и т. д.

Все эти характеристики между собой связаны, но следует рассмотреть некоторые примеры отдельно.

Как правило, хотя и не всегда, имеет место эмпирическая зависимость между силовой постоянной растяжения связи и энергией связи, что на примере двухатомных молекул водорода и галогеноводородов иллюстрирует рис. 11.1. Больше всего силовая постоянная зависит от кратности (порядка) связи. Так, для молекул с различной кратностью связи азот-азот имеем следующее соотношение наблюдаемых частот валентных колебаний и межатомных расстояний с рассчитанными силовыми постоянными $f_{\text{N-N}}$:

	$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$	$\text{HN}=\text{NH}$	$\text{N}=\text{N}$
$\nu_{\text{N-N}}, \text{cm}^{-1}$	1100	1552	2331
$r_{\text{N-N}}, 10^{-1} \text{ nm}$	1,45	1,24	1,097
$f_{\text{N-N}}, \text{H} \cdot \text{cm}^{-1}$	3,4	10,0	19,64

В ряду молекул с меняющейся кратностью связей азот-кислород силовая постоянная $f_{\text{N-O}}$ меняется следующим образом:

	$\text{H}_2\text{N}-\text{OH}$	$\text{O}=\text{N}=\text{O}$	$\text{ClN}=\text{O}$	$\overline{\text{N}}\equiv\text{O}^+$
$f_{\text{N-O}}, \text{H} \cdot \text{cm}^{-1}$	4,0	8,0	14,1	23,9

В ряду связей $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{O}=\text{C}$ силовая постоянная $f_{\text{C-C}}$ изменяется примерно в последовательности ~ 5 , ~ 10 , $\sim 15 \text{ H} \cdot \text{cm}^{-1}$. Следует подчеркнуть, что нужно обратить внимание только на тенденцию относительного изменения величин. Придавать большое значение абсолютным величинам силовых постоянных не имеет смысла, так как рассчитанные частоты колебаний могут удовлетворительно согласовываться с экспериментальными и при сильно различающихся матрицах потенциальной энергии F . Например, рассчитанная частота валентного колебания $\text{C}=\text{O}$ в молекуле ацетона может быть близка к экспериментальной при использовании в расчете значений валентной силовой постоянной $f_{\text{C=O}}$ от 8 до $12 \text{ H} \cdot \text{cm}^{-1}$ при одновременной вариации других силовых постоянных.

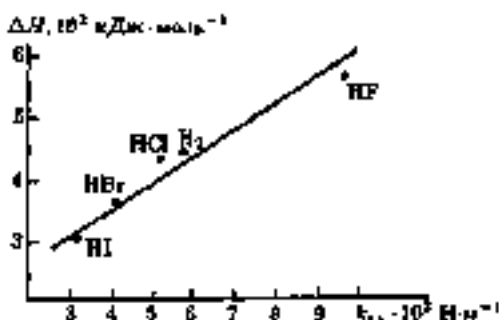


Рис. 11.1. Зависимость между энthalпийной и силовой постоянной для некоторых двухатомных молекул

Дело в том, что в многоатомных системах (молекула, комплекс, лиганд) не все частоты достаточно характеристичны, и изменение кинематических факторов (введение новых масс, изменение геометрической структуры) может влиять на их значения не меньше, чем изменение динамических показателей (силовых постоянных).

При единой схеме решения обратной колебательной задачи прослеживаются закономерности относительного изменения силовых постоянных и в результате достаточно тонких электронных эффектов. Валентная силовая постоянная одинарной связи C—C, как и ее длина, закономерно зависит от валентных состояний связанных атомов C (типа гибридизации их атомных орбиталей) и увеличивается по ряду молекул: этан, пропилен, метилацетилен, бутадиеп, винилацетилен, диацетилен в общей сложности в полтора раза — от $\sim 4,17 \text{ Н} \cdot \text{см}^{-1}$ ($\sim 7 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$) до $\sim 6,25 \text{ Н} \cdot \text{см}^{-1}$ ($\sim 10,5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$), коррелируя с уменьшением межатомного расстояния $r_{\text{C-C}}$ от $\sim 1,54 \cdot 10^{-1}$ до $\sim 1,37 \cdot 10^{-1}$ нм. Аналогично силовая постоянная связи C—H ($\text{Н} \cdot \text{см}^{-1}$) несколько возрастает в ряду $\text{CH}_3\text{CH}_3(5,0)$, $\text{CH}_2\text{CH}_2(5,1)$, $\text{CHCH}(5,9)$.

Можно проследить и зависимость силовой постоянной растяжения какой-либо связи от ее окружения. Закономерный ход изменения силовой постоянной для связи Si—N виден, например, в ряду

$f_s, \text{Н} \cdot \text{см}^{-1}$	$(\text{CH}_3)_3\text{Si-NH}(\text{CH}_3)$	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$	$(\text{H}_3\text{Si})_3\text{N}$	$(\text{C}_6\text{Si})_{10}\text{N}$
	3,04	3,35	3,63	11,83

В то же время, силовая постоянная внутримолекулярной координационной связи Si←N в силатране $\text{RSi}[\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{-}]_n\text{N}$ оценивается примерно значением $0,5\text{-}0,6 \text{ Н} \cdot \text{см}^{-1}$.

В химических работах нередко можно встретить самые различные и далеко идущие корреляции силовых постоянных с многими другими характеристиками молекул и соединений, например, с индексами реакционной способности, постоянными Гаммета, Тафта и т. д. Не всегда такие корреляции одинаково надежны, и к ним нужно относиться критически, помня о приближенности и неоднозначности расчетов силовых постоянных. Необходимо подчеркнуть, что речь все время идет о квадратичных силовых постоянных, определяемых в гармоническом приближении, что неодинаково огрубляет разные типы постоянных.

Следует также иметь в виду, что обратная колебательная задача нередко решается с использованием частот колебаний молекул не в газовой, а в конденсированных фазах (жидкость, твердое вещество). При этом вообще получаются некоторые аффективные параметры силового поля, включающего не только внутримолекулярные, но и межмолекулярные взаимодействия.

11.3. Крутильные колебания и потенциальные барьеры внутреннего вращения

Потенциальная функция внутреннего вращения (ПФВВ) может иметь несколько разных по высоте максимумов и разных по глубине минимумов.

Высота максимума относительно соседнего с ним минимума представляет собой потенциальный барьер V_0 для перехода данной устойчивой конформера в другой, а разность глубин минимумов соответствует разности энергий конформеров ΔV , которую иногда приближенно считают равной ΔH (или ΔE) (рис. 11.2).

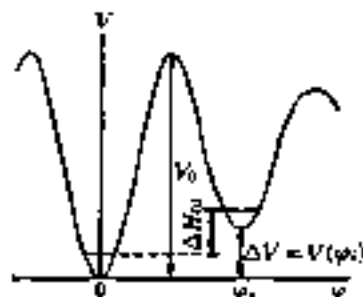


Рис. 11.2. Общий вид потенциальной функции внутреннего вращения (ПФВВ) для асимметричных групп

В самом общем виде зависимость потенциальной энергии от естественной координаты — двугранного или торсионного угла φ , характеризующего относительную ориентацию, т. е. поворот двух связанных между собой частей молекулы, может быть представлена как периодическая функция $V(\varphi)$ разложенная в ряд

$$V(\varphi) = \frac{1}{2} \sum_{m=1}^{\infty} V_m (1 - \cos m\varphi) + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} U_n \sin n\varphi. \quad (11.4)$$

Если функция симметрична относительно точки $\varphi = 0$, что обычно и бывает, то остается только первая сумма:

$$V(\varphi) = \frac{1}{2} \sum_{m=1}^{\infty} V_m (1 - \cos m\varphi). \quad (11.5)$$

При достаточно глубоких потенциальных ямах (высота барьеров больше kT) в них может быть несколько (около десятка и более) уровней энергии крутильных колебаний. Анализ ПФВВ можно в таких случаях проводить по экспериментальным данным, получаемым, в частности, методами колебательной спектроскопии, основываясь на зависимости расположения энергетических уровней E_i (i — индекс, указывающий номер ямы, т. е. устойчивого конформера) от параметров ПФВВ V_m . Чем больше найдено коэффициентов Фурье, тем лучше воспроизводится ПФВВ.

При простой форме потенциала, когда все максимумы и минимумы одинаковы и его можно аппроксимировать одной косинус-гармоникой ряда (11.5), т. е.

$$V(\varphi) = \frac{V_0}{2} (1 - \cos 2\varphi), \quad (11.6)$$

существует взаимоднозначное соответствие положения уровней крутильного колебания и единственного параметра барьера $V_0 = V_2$. В гармоническом приближении для оценки потенциального барьера по частоте крутильного колебания при этом используют формулы (5.53), (5.55) или

$$\omega_{kp} = \frac{\pi}{2\pi c} \sqrt{\frac{V_0}{2I_{kp}}}, \quad (11.7)$$

где π — кратность барьера, т. е. число минимумов (максимумов) при изменении φ от 0 до 2π , а приведенный момент инерции в простейшем случае можно представить как $I_{kp} = I_1 I_2 / (I_1 + I_2)$, здесь I_1 и

Таблица 11.1. Частоты крутильных колебаний и потенциальные барьеры бешаладегида и его пара-замещенных

Соединение	$\omega_{\text{кр}}$, см ⁻¹	V_0 , кДж/моль	$\omega_{\text{жидк.}}$, см ⁻¹	V_0 , кДж/моль
C ₆ H ₅ CHO	111,0	19,5	133	28,0
пара-FC ₃ H ₄ CHO	93,5	15,0	113	21,9
пара-ClC ₆ H ₄ CHO	81,5	11,7	104	19,2
пара-BrC ₆ H ₄ CHO	73,5	9,9	92	15,6
пара-CH ₃ C ₆ H ₄ CHO	89,5	14,5	114	23,5

I_2 — моменты инерции поворачивающихся одна относительно другой групп.

Формула (11.7) следует из решения соответствующего квантово-механического уравнения (см. гл. 5) при использовании выражения потенциальной энергии в виде (11.6), когда находят набор энергетических уровней крутильного гармонического осциллятора:

$$E(v) = h\omega_{\text{кр}(v)} \left(v + \frac{1}{2} \right),$$

где v — колебательное квантовое число (1, 2, 3, ...); $\omega_{\text{кр}(v)}$ — соответствующая колебательная постоянная, численно равная приблизительно крутильной частоте $\omega_{\text{кр}}$ (см⁻¹).

Если подходить строго, то при заторможенном внутреннем вращении для каждого значения v появляются подуровни энергии. Общий характер картины расположения уровней для трехкратного барьера в зависимости от его высоты V_0 виден на рис. 5.10. При больших V_0 и малых v расщеплен на подуровни А — В, отражающем вращательный характер движения, можно пренебречь. Роль вращения (туннелирования через барьер) возрастает по мере приближения к вершине барьера, и infine полностью преобладает вращение.

Итак, для оценки потенциальных барьеров внутреннего вращения необходимы значения частот крутильных колебаний, которые лежат обычно в области ниже 300–200 см⁻¹, т. е. могут быть найдены методами длинноволновой ИК спектроскопии и в спектрах КР, если соответствующие переходы разрешены правилами отбора. Например, у этана или гексахлорэтана крутильные колебания неактивны как в ИК, так и в КР спектрах, и для определения высоты барьера использовались другие методы.

Потенциальные барьеры при заторможенном внутреннем вращении в свободных молекулах относительно однартых связей достигают нескольких десятков кДж/моль. Чем выше кратность (порядок) связи, тем выше потенциальный барьер. При обычных температурах не происходит, например, внутреннего вращения вокруг двойной связи C=C, так как барьер составляет около 200 кДж/моль.

В кристаллах внутреннее вращение молекул относительно однартых связей, как правило, отсутствует, хотя встречаются исключения, т. е. твердые фазы, в которых оно возможно, и осуществляются переходы между разными устойчивыми конформациями, например в некоторых галогензамещенных углеводородах.

11.4. Использование фундаментальных частот для расчета колебательных вкладов в термодинамические функции

Расчет термодинамических функций газов методами статистической термодинамики связан, как известно, с нахождением статистических сумм для поступательного движения и внутренних движений молекул. К числу последних относятся колебания молекул, т. е. для расчета колебательной статистической суммы и колебательного вклада в термодинамические функции необходимо знание полного набора основных колебательных частот многоатомной молекулы в газовой фазе.

В приближении гармонических колебаний вклады в стандартные термодинамические функции в зависимости от величины

$$x_i = \left(\frac{\omega_i h c}{kT} \right) = 1,4388 \omega_i / T,$$

где ω_i — волновое число (гармоническая частота в см^{-1}), вычисляются по следующим выводимым в статистической термодинамике формулам:

$$\begin{aligned} C_p^\circ &= R \sum_i x_i^2 \exp x_i (\exp x_i - 1)^{-2}, \\ (H^\circ - H_0^\circ) T^{-1} &= R \sum_i x_i (\exp x_i - 1)^{-1}, \\ (G^\circ - H_0^\circ) T^{-1} &= R \sum_i \ln [1 - \exp(-x_i)], \\ S^\circ &= [(H^\circ - H_0^\circ) T^{-1} - (G^\circ - H_0^\circ) T^{-1}], \end{aligned}$$

где C_p° — теплоемкость; H_0° — энтальпия; G° — свободная энергия Гиббса; S° — энтропия.

С уменьшением волнового числа колебательный вклад в значение всех функций возрастает и особенно сильно в энтропию и приведенный термодинамический потенциал: $\Phi^\circ \approx -(G^\circ - H_0^\circ)T^{-1}$. Если учесть, что от полного значения некоторой термодинамической функции F :

$$F = F_{\text{вост}} + F_{\text{эл}} + F_{\text{кол}} + F_{\text{вр}}$$

колебательный вклад $F_{\text{кол}}$ обычно составляет около 30%, а наибольшую роль играют низкие частоты, то становится очевидной важность правильного отнесения и точного определения именно этих частот.

Кроме того, малая частота, т. е. малое значение характеристической температуры $\theta_{\text{кол}} = 1,4388\omega$, соответствует повышенной заселенности более высоких колебательных уровней в соответствии с тепловым распределением Больцмана (8.13), переписанным в виде

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{1,4388\omega}{T}\right),$$

где N_2 и N_1 — число молекул на энергетических уровнях, разность энергий между которыми $\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$ (принимая, что оба уровня невырождены, т. е. $g_2/g_1 = 1$). Действительно, даже при обычных температурах (~ 300 К) и частотах ниже 200 см^{-1} отношение N_2/N_1 достаточно велико, что хорошо видно на рис. 11.3, где представлены кривые зависимости этого отношения от частоты при $T = 300$ К (кривая 1) и от температуры при частоте 50 см^{-1}

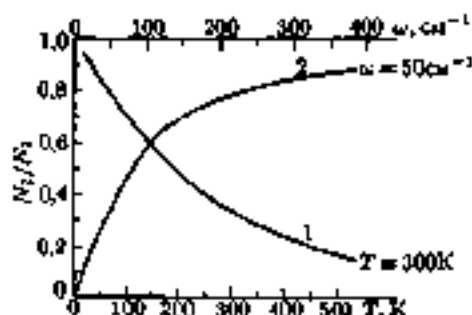


Рис. 11.3. Относительная заселенность колебательных уровней в зависимости от температуры и разности энергий (волнового числа перехода)

(кривая 2). Это означает, что переходы с более высоких колебательных уровней имеют большую вероятность, чем в высокочастотной области. Случается, что некоторые из основных частот приходится оценивать только расчетом или находить из эксперимента косвенно (из составных частот, из колебательной структуры электронных спектров и т. д.), если соответствующие переходы запрещены и не проявляются в ИК и КР спектрах.

11.5. Идентификация соединения и качественный анализ смесей

Колебательные спектры обладают очень высокой специфичностью и являются уникальной физической характеристикой вещества. Поэтому ИК и КР спектры широко используются для идентификации индивидуальных химических соединений. Каждому соединению соответствует свой спектр, и нет двух таких веществ, которые имели бы абсолютно одинаковые ИК и КР спектры. Более того, даже очень мало различающиеся по другим свойствам изомеры, например поворотные изомеры или конформеры (но не оптические изомеры), имеют разные спектры. Не случайно поэтому колебательный спектр сравнивают с дактилоскопическим отпечатком. Иногда как область «отпечатков пальцев» выделяют область частот в ИК и КР спектрах ниже 1500 см^{-1} , в которой общая картина спектра наиболее чувствительна к малейшим изменениям в структуре молекулы и вещества.

Идентификация неизвестного соединения по ИК спектру или спектру КР, или по тому и другому одновременно, если такое соединение было уже раньше исследовано, может осуществляться сравнением его спектра с эталонными спектрами.

Проблема идентификации неизвестных примесей и загрязнений как продуктов различных производств химической, пищевой, медицинской и других отраслей промышленности, так и окружающей среды не менее важна.

Хотя методы колебательной ИК и КР спектроскопии широко применяются для решения этих задач, далеко не всегда, а в случае достаточно сложных соединений весьма редко удается, используя только эти спектры, полностью идентифицировать неизвестное вещество.

Методы колебательной спектроскопии используются и для качественного анализа смесей или частично известного состава или

полностью неизвестного состава. Если известен, например, основной компонент и нужно определить примеси, то можно на двухлучевом ИК спектрометре, поместив в канал сравнения кювету переменной толщины с известным компонентом и отрегулировав толщину слоя, скомпенсировать поглощение этого компонента в образце. Компенсационный метод имеет свои ограничения, и может успешно применяться только в спектральных областях, где исключаемый компонент не имеет сильного поглощения. При наличии в смеси нескольких известных или предполагаемых компонентов можно последовательно вычитать из спектра смеси спектры этих компонентов. Этот прием особенно просто осуществляется на современных фурье-спектрометрах. В обоих указанных выше случаях задача сводится в конечном счете к анализу смеси неизвестного состава. В принципе, к этому же можно прийти, проводя качественный анализ смесей частично известного состава и по спектрам КР.

В качественном анализе смесей неизвестного состава важно возможно полное разделение смеси на отдельные ее составляющие.

Методы ИК и КР спектроскопии могут применяться не только в статических условиях, но и для обнаружения и идентификации неустойчивых промежуточных частиц в химических реакциях, т. е. могут служить для изучения механизмов химических превращений. При этом используют различные специальные методики регистрации спектров (струевые условия, матричная изоляция и т. п.).

Общую характеристику чувствительности методов колебательной спектроскопии дать трудно. При малозначительных полосах, перекрывающихся к тому же полосами основного компонента смеси, трудно обнаружить даже значительные количества примесей. Наоборот, если примеси имеют интенсивные полосы, не перекрывающиеся полосами основного компонента, то чувствительность методов колебаний спектроскопии может быть очень высокой.

11.6. Количественный анализ

В ИК спектроскопии, как и в абсорбционной спектроскопии в видимой и УФ областях (см. разд. 14.2.2), количественный анализ по спектрам основывается на законах светопоглощения. Объединенный закон Бугера — Ламберта — Бера имеет вид

$$I_{\lambda} = I_{0\lambda} e^{-\alpha_{\lambda} c l}, \quad (11.8)$$

где I_λ — интенсивность излучения с длиной волны λ , прошедшего через вещество; $I_{0\lambda}$ — интенсивность излучения с той же длиной волны λ , входящего в исследуемое вещество; a_λ — коэффициент поглощения для данной длины волны, л · моль⁻¹ · см⁻¹; c — концентрация вещества, моль · л⁻¹; l — толщина поглощающего слоя, см. В логарифмической форме, переходя к десятичным логарифмам и опуская подстрочный индекс λ , получаем

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{1}{T} = \epsilon cl, \quad (11.9)$$

где A — оптическая плотность или погашение (в терминологии, рекомендуемой IUPAC¹⁾ — «absorbance»); $T = I/I_0$ — пропускание или прозрачность, обычно выражается как $T = (I/I_0) \cdot 100\%$; $\epsilon = 0,434a$ — коэффициент погашения или экстинкции (иногда называют молекулярный или молярный коэффициент поглощения). Величину $(1 - T) \cdot 100\%$ называют процент поглощения. Интегральная интенсивность (коэффициент поглощения) равна площади полосы и, если в качестве координат выбраны ϵ и ω — волновое число (см⁻¹), она выражается интегралом: $\mathcal{E} = 2,304 \int_{\omega_1}^{\omega_2} \epsilon d\omega$. На многих ИК спектрометрах спектральные кривые представляют зависимость поглощения или пропускания (в процентах) от длины волны, а на некоторых может регистрироваться непосредственно и зависимость оптической плотности от длины волны (волнового числа).

Логарифмическая форма закона светопоглощения практически более удобна, так как представляет линейную зависимость оптической плотности от величин, входящих в правую часть уравнения (11.9). Коэффициент ϵ является молекулярной характеристикой, не зависящей от концентрации и толщины поглощающего слоя. Интегральная интенсивность полосы поглощения \mathcal{E} , а приближенно, и величина a_λ в максимуме полосы непосредственно связываются с вероятностями соответствующих квантовых переходов.

Если закон Бугера — Ламберта — Бера выполняется, что бывает далеко не всегда, то при фиксированной толщине слоя оптическая плотность линейно зависит от концентрации вещества, что и позволяет легко проводить количественный анализ. Отклонения от линейной зависимости бывают связаны или с межмолекулярными взаимодействиями компонентов смеси (раствор), включая спе-

¹⁾ Международный союз по чистой и прикладной химии.

цифические (ассоциация, водородная связь) и химические взаимодействия, или с инструментальными причинами. Поэтому всегда проводится проверка выполнения закона светопоглощения и чаще всего для проведения количественного анализа строятся градуировочные графики по эталонам.

Интегральная интенсивность меньше зависит от разрешающей силы прибора, чем интенсивность в максимуме, поэтому она воспроизводится лучше. Часто для описания зависимости оптической плотности от частоты по контуру полосы в предположении, что полоса симметрична относительно максимума и не перекрывается другими полосами, используют функцию Лоренца:

$$A_{\omega} = a / [(\omega - \omega_{\text{макс}})^2 + b^2], \quad (11.10)$$

где a и b — постоянные.

Обычно чем шире полоса, тем лучше она описывается этой функцией. Если это приближение удовлетворительно, то площадь, ограниченную кривой (11.10) и горизонтальной нулевой линией ($A = 0$), можно вычислить по формуле:

$$S = \frac{\pi}{2} \Delta\omega_{1/2} A_{\text{макс}}, \quad (11.11)$$

где $\Delta\omega_{1/2}$ — так называемая полуширина полосы, определяемая между точками кривой, в которых оптическая плотность равна половине максимальной.

При обычной ширине колебательных полос в спектрах жидкостей (порядка 10–20 см^{-1}) и значениях спектральной ширины щели спектрометра (3–5 см^{-1}) значения S и абсолютной интегральной интенсивности \mathcal{E} различаются в среднем на 5%, что укладывается в пределы ошибок эксперимента средней точности. При необходимости для перехода от найденной по уравнению (11.11) площади S к величине \mathcal{E} находят и вводят поправочный множитель, учитывающий инструментальные эффекты.

Для снижения ошибок количественных измерений рекомендуется работать с пропусканием в пределах 20–60% (оптическая плотность в пределах $\sim 0,1$ –1,0) или, по крайней мере, не выходить за пределы 10–80% пропускания, когда ошибки резко возрастают. При большом поглощении необходимо уменьшать либо толщину слоя, либо концентрацию.

Методом ИК спектроскопии, как и многими другими методами, могут проводиться анализы, различающиеся по точности, в зависимости от предъявляемых требований, с одной стороны, и реальных

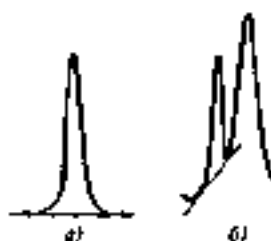


Рис. 11.4. Проведение базовой линии: а — для изолированной полосы; б — в случае перекрывания других полосами

возможностей, с другой. При полуквантитативной обработке спектров можно анализировать смеси или загрязнения с относительной точностью $\pm 10\%$ и даже лучшей. Для измерения интенсивности фона (I_0) при длине волны пика полосы (I) простейшим является так называемый метод базовой линии, широко применяемый в аналитической практике.

Прямая «базовая» линия проводится для аналитической полосы через ее крайние точки, где уже нет поглощения, или как касательная к спектральной кривой по краям полосы, если она попадает на плечо другой полосы, как показано на рис. 11.4. Хотя выбор точек, через которые проводят прямую, в известной степени произволен, это не имеет большого значения, если в спектрах эталонов для построения калибровочного графика и при выполнении анализов эти точки всегда выбираются одинаково и нет наложения новых мешающих полос. Систематические ошибки компенсируются при этом калибровочным графиком. При анализе смесей из-за неоднозначного проведения базовой линии могут возникать и весьма существенные ошибки.

Для повышения точности анализа очень важен правильный выбор аналитических полос. Желательно, чтобы эти полосы были изолированными или с минимальным перекрыванием, и они не должны быть самыми слабыми в спектре. Важны также воспроизводимая установка нуля и уровня фона. Регулировка спектрометра при увеличении всей серии измерений должна оставаться неизменной. Увеличить отношение сигнала к шуму можно расширением щелей согласно зависимости

$$s/\pi = bt^{1/2}w^2,$$

где b — константа; t — время сканирования; w — ширина щели. Это может привести к некоторому ухудшению разрешения и контура

полос, т. е., возможно, и к отклонениям от закона Бугера — Ламберта — Бера, но важнее снизить влияния шумов, а остальное компенсирует калибровка. Достаточно медленно должна вестись также запись полосы поглощения. Скорость сканирования подбирается так, чтобы не происходило залипания оптической плотности в максимуме полосы (т. е. очередное замедление записи при подборе скорости не должно приводить к увеличению интенсивности).

Если в смеси есть компонент, концентрация которого остается постоянной, то можно пользоваться при анализе отношением оптических плотностей пар полос вместо обычных калибровочных кривых. При высокой точности анализа, достигаемой исключительно тщательной работой с эталонами и образцами, прецизионным определением толщины слоев, применением разностной или дифференциальной методики спектроскопии и других специальных приемов, ошибка определений может быть порядка 0,1%. Как в любых аналитических методах, результаты измерений должны подвергаться обычной статистической обработке с оценкой стандартного отклонения и других величин статистического анализа.

Современная фурье-спектроскопия позволяет успешно решать проблемы, связанные с охраной окружающей среды, в частности с определением загрязнений воды и атмосферы. Возможности этого метода неоспоримы как в изучении микрообъектов, свойств поверхности твердых тел, тонких адсорбционных слоев, так и в атмосферных, астрофизических и космических исследованиях.

Существующие в настоящее время аппаратура и методики позволяют определять следовые количества примесей. В частности, использование многоходовых газовых кивет с длиной оптического пути несколько десятков метров дает возможность обнаруживать в атмосфере миллионные доли загрязняющих ее газов, таких как H_2S , HCl , CO , O_3 , SO_2 , NO_2 , CH_4 и др., а некоторые пока еще уникальные методики позволяют довести пределы определения до миллиардных долей.

Количественный анализ по спектрам КР основывается на прямой пропорциональности интенсивности I линий КР числу молекул N в единице объема, т. е. на зависимости вида

$$I = ikN, \quad (11.12)$$

где i — интенсивность рассеиваемого света на одну молекулу; k — коэффициент, зависящий от условий эксперимента (оптических ха-

раактеристик прибора, спектральной чувствительности приемника и т. д.).

Использование этой зависимости на практике затруднено прежде всего из-за сложности нахождения k . Учитывая, что для всех линий спектров КР, полученных в одинаковых условиях эксперимента на одной и той же установке, коэффициент k остается постоянным, реализуют возможность определения относительных величин.

Для аналитических целей используют или интегральную интенсивность линий КР I_{ω} , или интенсивность в максимуме линий I_0 . Первая имеет однозначный физический смысл и определяется путем измерения площади, ограниченной контуром полосы.

Интенсивность в максимуме полосы I_0 выражают обычно либо в произвольной относительной шкале, либо в условной, например, циклогексановой шкале, принимая интенсивность линии 802 см^{-1} циклогексана C_6H_{12} равной 250 единицам. При фотоэлектрической регистрации спектров КР интенсивность в этой шкале для единицы объема

$$I_0 = 250(I_{\omega}/I_{802})(k_{\omega}/k_{802}), \quad (11.13)$$

где (I_{ω}/I_{802}) — отношение наблюдаемых интенсивностей в максимумах (высот пиков) для полосы ω исследуемого вещества и линии 802 см^{-1} циклогексана; k_{ω} — спектральная чувствительность прибора при частоте ω исследуемой полосы; k_{802} — то же, при частоте линии циклогексана.

Иногда в качестве эталона выбирают линию 313 см^{-1} тетрахлорида углерода CCl_4 , интенсивность которой принимают за 100.

При количественном анализе смесей может проводиться последовательная регистрация спектров в одинаковых условиях и сравнение интенсивностей линий чистых эталонных образцов. Этим предусматривается, во-первых, знание состава смеси, т. е. все ее компоненты должны быть идентифицированы, и, во-вторых, наличие соответствующих эталонов. Если известна интенсивность линий всех индивидуальных веществ в единой шкале, то достаточно сравнить интенсивность линий компонентов в смеси со спектром только одного эталона. Сравнение можно осуществить и по методу внутреннего стандарта, когда в анализируемую смесь добавляют определенное количество эталонного вещества. Оба метода имеют свои преимущества и недостатки.

11.7. Исследование равновесий

Экспериментальное исследование равновесий методами молекулярной спектроскопии основывается на изучении температурной зависимости относительной интенсивности полос, принадлежащих спектрам участвующих в равновесии частиц. Для простоты рассмотрим равновесие $A \rightleftharpoons B$ каких-то двух молекулярных форм, идентифицируемых по колебательным спектрам. Их молярные доли соответственно N_A и N_B , молярные интенсивности i_A и i_B , наблюдаемые интенсивности I_A и I_B . Здесь имеются в виду или интегральные интенсивности полос, или, что грубее, иногда используемые интенсивности полос в максимумах. В случае ИК спектров это относится к оптической плотности A , а i , согласно уравнению (11.9), соответствует ei (толщина слоя l далее сокращается). Исходя из соотношения $I = iN$, для константы равновесия имеем

$$K = N_A/N_B = (i_B I_A)/(i_A I_B) = C(I_A/I_B) = CK'. \quad (11.14)$$

Предполагается, что $C = i_B/i_A$ не зависит или практически не зависит от температуры T , по крайней мере, для выбранных пар полос в заданном интервале температур при данном агрегатном состоянии вещества (газ, раствор или чистая жидкость). Тогда, используя известное из химической термодинамики уравнение изобары (или изохоры) Вант-Гоффа для температурной зависимости константы равновесия

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2},$$

или в интегральной форме

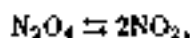
$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{RT} + B, \quad (11.15)$$

по наклону прямой зависимости $\ln K'$ от обратной температуры можно графически (или расчетом по точкам) определить тепловой эффект реакции, или разность энthalпий (внутренних энергий) молекулярных форм, усредненную по некоторому температурному интервалу (от T_1 до T_2).

В константу интегрирования уравнения (11.15) входит, как известно, разность энthalпий ΔS форм A и B . В принципе разработаны методики определения и этой величины, т. е. и свободной энергии Гиббса ΔG , и истинной константы равновесия по уравнению

$$-RT \ln K_p = \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ. \quad (11.16)$$

В несколько более сложном случае равновесия $A \rightleftharpoons 2B$, например, для гомогенной газовой реакции



представляющей классический пример обратимой химической реакции, равновесие которой в сильной степени зависит от температуры и давления, вместо уравнения (11.14) записывают

$$K_p = \frac{p_A}{p_B^2} = \frac{i_B^2 I_A}{i_A i_B^2} \cdot \frac{t}{RT} = \frac{C^*}{T} \cdot \frac{I_A}{I_B^2}, \quad (11.17)$$

где $C^* = \frac{i_B^2}{i_A} \cdot \frac{t}{R}$, и для определения среднего теплового эффекта реакции строится график зависимости $\lg \left(\frac{I_A}{T I_B^2} \right)$ от $1/T$.

Рассмотренный метод широко применяется в исследованиях быстро устанавливающихся подвижных равновесий различных молекулярных форм, таких как таутомерные, конформационные или поворотные-изомерные, адсорбционные, координационные при различных процессах ассоциации и комплексообразования, включая водородные связи, и т. д. Как уже отмечалось, характеристическое время методов колебательной спектроскопии таково, что при времени жизни какого-то молекулярного объекта (состояния) больше 10^{-11} с этот объект может данными методами идентифицироваться и изучаться. Такими быстрыми переходами характеризуются, например, поворотные изомеры при высоте потенциального барьера заторможенного внутреннего вращения порядка нескольких единиц или даже десятков кДж/моль.

В таких исследованиях немаловажен выбор полос для изучения температурной зависимости их относительных интенсивностей. Желательно, чтобы они относились к близким по форме колебаниям молекул разных конформеров. Но и при этом неправильно считать, что молярные интенсивности выбранных полос конформеров близки или даже равны, как это иногда делают, и, предположив, что $i_B/i_A = 1$, оценивают константу конформационного равновесия по наблюдаемому отношению I_A/I_B без изучения его температурной зависимости. Это ведет к грубым ошибкам, так как обычно $i_B/i_A \neq 1$; например, отношение молярных интенсивностей полос валентных колебаний C—F₂ для конформеров монозамещенных циклоhexанов i_B/i_A может быть больше 2.

H-комплексов с основаниями и в широком диапазоне энергий H-связей:

$$-\Delta H = 12,14\Delta A^{1/2}, \quad (11.18)$$

где $\Delta A^{1/2} = A_{\text{сольв}}^{1/2} - A_{\text{своб}}^{1/2}$; $A_{\text{сольв}}$ — интегральная интенсивность полосы $\nu_{\text{O-H}}$ в разбавленном растворе (CCl_4 ; $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$).

Выявлена также взаимосвязь усиления и смещения полос $\nu_{\text{O-H}}$ в различных спиртах:

$$\Delta A^{1/2} = 0,10(\Delta\omega)^{1/2}, \quad (11.19)$$

где $\Delta\omega = \omega_{\text{своб}} - \omega_{\text{сольв}}$.

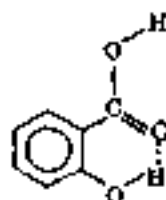
Из уравнений (11.18) и (11.19) следует корреляционное соотношение

$$-\Delta H = 1,25(\Delta\omega)^{1/2}, \quad (11.20)$$

которое, как и соотношение (11.19), справедливо, по крайней мере, для диапазона смещений $1000 \text{ см}^{-1} \geq \Delta\omega \geq 100 \text{ см}^{-1}$. Аналогичные корреляции установлены и для других рядов H-комплексов. Необходимо отметить, что полоса поглощения связанных групп A—H обычно очень широкая, например, у карбоновых кислот, и имеет сложный контур. Интегральная интенсивность ее должна измеряться без накладывающихся посторонних острых пиков, а частота измеряется для «центра тяжести» такой, обычно асимметричной, полосы в точке, в которой перпендикуляр к оси абсцисс делит полосу на две равные по площади части.

Частоты колебаний групп-акцепторов протонов, например $\nu_{\text{C=O}}$, понижаются в меньшей степени, но и они успешно используются при изучении ассоциатов с водородными связями.

Если в одной и той же молекуле имеются как группы-доноры протонов, так и акцепторные группы, то при подходящей пространственной структуре возможно образование внутримолекулярных водородных связей, как, например, в салициловой кислоте:



Такие внутримолекулярные комплексы также имеют свои характерные спектральные проявления. Отличить их от межмолекулярных ассоциатов можно, изучая концентрационную зависимость спектров растворов или зависимость от давления паров вещества. При разбавлении относительная интенсивность широких полос, характерных для межмолекулярных связей, уменьшается и в конце концов эти полосы исчезают. В то же время, полосы внутримолекулярных связей от разбавления не зависят.

11.9. Кинетические исследования

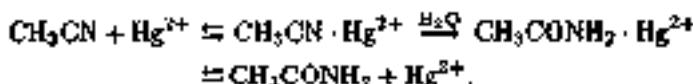
Существуют различные методики изучения кинетики реакций по спектрам. Для очень медленно идущих превращений можно проводить через определенные промежутки времени отбор проб из реакционной смеси для регистрации спектра. Если скорость реакции велика, то при необходимости реакцию можно прекратить в отобранной пробе охлаждением, разбавлением или добавкой соответствующего дезактиватора.

Другая методика предусматривает проведение реакции непосредственно в кювете спектрометра и многократную регистрацию спектра (или его части) через определенные промежутки времени. В некоторых случаях можно установить спектрометр на фиксированную частоту какой-то представляющей интерес полосы поглощения и наблюдать зависимость оптической плотности от времени, т. е. непосредственно записывать на диаграммной ленте прибора кинетическую кривую. При этом необходимо контролировать температуру образца, который должен термостатироваться.

Применение, облегчающее отнесение НК полос поглощения и наблюдение за ними, состоит в том, что в пучке сравнения помещают кювету с реакционной смесью, в которой реакция закончилась. Линию 100%-вого пропускания выводят на среднюю диаграммной ленты. При этом в спектре анализируемого образца полосы исходных веществ будут направлены вниз, а полосы продуктов реакции — вверх от указанной линии. По ходу реакции интенсивность всех полос будет падать, а по окончании реакции они все исчезнут.

Как пример изучения методом спектроскопии КР кинетики медленной реакции можно привести гидролиз ацетонитрила, катализируемый перхлоратом ртути. В спектре КР реакционной смеси, кроме исходных веществ и конечных продуктов, обнаруживаются полосы, характерные для молекул ацетонитрила, связанных в ком-

плече с ионами Hg^{2+} , а также полосы комплекса ацетамида с ионами Hg^{2+} . Идентификация этих промежуточных продуктов позволила предложить следующий механизм реакции:



и по изменению интенсивности полос изучить ее кинетику. Изучение кинетики достаточно медленной реакции окисления вторичных спиртов до кетона методом ИК спектроскопии проводится по постепенно исчезающей полосе поглощения гидроксильной группы при $\sim 3570 \text{ см}^{-1}$ и появляющейся полосе поглощения карбонильной группы при $\sim 1720 \text{ см}^{-1}$.

11.10. Колебательная спектроскопия высокомолекулярных соединений

В структурных исследованиях макромолекул также используется концепция групповых частот, так как для некоторых нормальных колебаний частоты сравнимы с групповыми частотами более простых молекул (например, для групп $C=O$, $O-H$, $N-H$, CH_2 и т. п.). Полоса валентного колебания $C=C$ характерна и имеет высокую интенсивность в спектрах КР как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных соединений. Это дает возможность определения типа замещения при двойной связи в полимерах, степени сшивки, например, по уменьшению интенсивности полосы $C=C$ сшивающего агента (аллилового спирта), степени отверждения полимерных смол на основе сополимеров полистирола и т. д.

Теория колебательных спектров макромолекулярных систем, в частности полимеров, имеет много общего с теорией колебаний кристаллов. Хотя в действительности в реальных полимерах всегда имеются какие-либо дефекты (химической структуры, стереохимической и/или конформационной неупорядоченности, дефекты решетки), можно все-таки говорить о регулярной, т. е. кристаллической, структуре упорядоченных полимеров и отдельно рассматривать неупорядоченные полимеры. Методы рассмотрения колебательных спектров в этих двух случаях будут различны.

Нормальные колебания бесконечной полиэтиленовой цепи в zigzag-образной плоской конформации могут быть охарактеризованы

разностью фаз δ для соседних метиленовых групп. Расчет колебаний для значений δ , меняющихся в диапазоне $0 - \pi$, дает девять ветвей (дисперсионных кривых) частот, с которыми в общих чертах согласуются экспериментальные спектры n -алканов и полиэтилена.

Для одномерной и трехмерной упорядоченных полимеров строгое определение числа колебаний, активных в ИК и КР спектрах, может проводиться с использованием теоретико-группового анализа аналогично тому, как это делается для простых многочленных молекул и, особенно, для молекулярных кристаллов.

Полимеры на основе монозамещенных этиленов (поливинилные полимеры) могут быть стереорегулярными, т. е. синдиотактическими или изотактическими в плоской или спиральной конформации, а также атактичными в беспорядочной конформации. Проблема отбора для ИК и КР спектров в каждом случае своя и в принципе можно для любого известного образца винильного полимера однозначно определить по спектрам его строение.

По колебательным спектрам идентифицируются, например, синдиотактический полипропилен (ПП) в форме двойной спирали и изотактический ПП, имеющий спиральную форму с тремя мономерными единицами в витке (3_1).

Но если и для кристаллических структур полимеров теория и интерпретация колебательных спектров сложны, то еще сложнее случай неупорядоченных полимеров. Отсутствие периодичности не позволяет вводить фазовую характеристику колебаний и заставляет рассматривать колебания почти большого числа беспорядочно расположенных в пространстве атомов. Из сказанного выше о спектрах одномерных и трехмерных упорядоченных структур и неупорядоченных полимеров очевидно, что колебательные спектры позволяют отличать регулярность и кристалличность от нерегулярности и аморфности.

Полосы, которые связаны с наличием трехмерного упорядочения и межмолекулярных взаимодействий в кристалле, называют «кристаллической». Примером «кристаллической» полосы является один из компонентов дублета $\sim 725 \text{ см}^{-1}$ в ИК спектре полиэтилена, исчезающий в спектре расплава.

Использование «кристаллической» полосы для определения степени кристалличности полимера встречает те трудности, что прямое измерение коэффициента поглощения для такой полосы не представляется возможным, так как получить полностью кристаллический полимер обычно нельзя. Этот коэффициент определяется по образ-

ку, для которого степень кристалличности известна по каким-то другим данным, например, по измерениям плотности после определения аморфной доли по «аморфной» полосе (см. ниже) и т. д.

При кристаллизации полимера макромолекулярная цепь должна много раз сложиться, чтобы образовать отдельный кристаллит. Поэтому даже в монокристалле полимера неизбежно содержится какая-то доля «аморфных», неупорядоченных структур.

В настоящее время различают так называемые «регулярные» полосы, которые обусловлены одномерной регулярной геометрией (конформацией) полимерной цепи, например спиральной. Такие полосы могут наблюдаться не только в спектрах твердых полимеров, так как регулярные макромолекулярные цепи могут существовать также в аморфных и жидких образцах.

Для определения аморфной доли в твердом полимере используют «аморфные» полосы после измерения их интенсивности в спектре эталона — полностью аморфного образца, получение которого принципиальных трудностей не вызывает. Эти полосы обычно слабые, и для измерений могут использоваться достаточно толстые пленки.

Поскольку многие химические и физические свойства полимерных материалов зависят от типа и концентрации неупорядоченных образований, использование колебательной спектроскопии для их определения имеет большое практическое значение.

Например, в ИК спектре ПЭ полосы 1350 и 1304 см^{-1} относятся к *гаш-поворотко-изомерной* форме, которая приводит к разупорядочению, и по ним можно оценивать степень скрученности цепи. Наличие таких конформационных дефектов поддается определению, если их содержание превышает 5%.

При аморфной доле полиэтилена от 0,1 до 0,9 по указанной полосе верного колебания CH_2 1304 см^{-1} , рассматриваемой в качестве «аморфной», получили хорошее согласие с рентгеноструктурными данными.

В спектрах КР ПЭ «кристаллическими» являются полосы 1170 и 1296 см^{-1} , а «аморфной» — полоса 1061 см^{-1} , соответствующая *гаш-поворотко-изомерной* форме.

Необходим правильный выбор в описании «кристаллических», «регулярных» и «аморфных» полос, так как при ошибочном отнесении неверно трактуется и природа полимера.

Низкочастотные спектры КР позволяют получать и такую информацию о структуре полимеров, которую метод ИК спектроско-

пин не дает. В частности, в спектре КР активно продольное акустическое (LA) колебание зигзагообразной цепи, похожее по форме на растяжение мехов гармоны



Однако оно является полностью валентным колебанием C—C, смешанным с деформационным колебанием C—C—C. Соответствующая полоса наблюдалась в спектрах ПЭ, ПП и полиэтиленоксида. Частота этого колебания обратно пропорциональна длине цепи с полностью жестко-конформационной и, например, в зависимости от обработки образца у кристаллического ПЭ меняется в диапазоне 10–40 см⁻¹. Значение этой частоты использовалось даже для определения длины вытянутых цепей, причем полученные результаты оказывались согласующимися с рентгеноструктурными данными. Для участка зигзагообразной цепи из двух десятков углеродных атомов частота LA-колебания выше 100 см⁻¹, а при длине порядка 100 атомов она находится в диапазоне ~ 20–30 см⁻¹.

На частоту акустических колебаний оказывают возмущающее влияние концевые группы. Нарушение регулярности цепи приводит к появлению вытянутых участков различной длины, так что в реальном спектре может наблюдаться ряд полос акустических колебаний, отражающих и число разных участков.

Поскольку частоты акустических колебаний зависят от степени кристалличности или аморфной доли в полимере, низкочастотная спектроскопия КР также позволяет изучать морфологические эффекты в полимерах, их сфералитную и ламеллярную структуру.

Поляризованное ИК излучение в спектроскопии ориентированных образцов применяется уже давно. Оно позволяет получать структурную информацию из данных по так называемому дихроичному отношению. Для любой полосы поглощения дихроичное отношение определяется как отношение ее интенсивностей, измеренных в излучении, поляризованном параллельно и перпендикулярно заданному направлению, например направлению растяжения:

$$R = I_{\parallel} / I_{\perp}. \quad (11.21)$$

Оно может, в принципе, меняться от 0 до ∞ , а чаще всего наблюдаемое отношение лежит в пределах от 0,1 до 10.

Для использования и интерпретации R предложены разные модели и теоретические подходы. Согласно одной из простых моделей, рассматривается зависимость дихронного отношения от двух параметров — степени ориентации f (или доли полимера, строго ориентированного в одном направлении, когда остальная его часть $1-f$ полностью беспорядочна) и угла α между направлением момента перехода и осью цепи:

$$I_{\parallel}/I_{\perp} = \frac{f \cos^2 \alpha + [(1-f)/3]}{[(f \sin^2 \alpha)/2] + [(1-f)/3]}$$

В другом простейшем приближении вводится понятие усредненного угла ориентации θ , образуемого осью цепи полимера с направлением оси волокна (кристаллита и т. п.). В этой модели для параллельной полосы

$$I_{\parallel}/I_{\perp} = 2 \operatorname{ctg}^2 \theta,$$

а для перпендикулярной полосы

$$I_{\parallel}/I_{\perp} = \frac{2 \sin^2 \theta}{2 - \sin^2 \theta}.$$

Обе модели связаны соотношением

$$f = 1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta.$$

К числу объектов, успешно изучаемых методами колебательной спектроскопии с применением тех или иных описанных подходов и приемов, относятся и такие высокомолекулярные соединения, как белки, нуклеотиды, нуклеиновые кислоты, а также другие биологические и синтетические макромолекулярные системы. Каждый раз может появляться какая-то специфика, но обычно она не имеет принципиального значения.

Приборы и экспериментальная техника

12.1. Техника и методики ИК спектроскопии

ИК область спектра охватывает длины волн от границы видимой области, т. е. от 0,7 до 1000 мкм, что соответствует 10 см^{-1} , т. е. нижнему пределу колебательных частот молекул. Вся ИК область условно делится на *ближнюю, среднюю и дальнюю*, или *длинноволновую*. Такое подразделение возникло в связи со свойствами оптических материалов (прозрачностью и линейной дисперсией). Если границей между ближней и средней областью принято считать $\sim 2 \text{ мкм}$ ($\sim 5000 \text{ см}^{-1}$), то граница между средней и длинноволновой областью связывалась с длинноволновым пределом рабочего диапазона призмы из кристалла КВг—25 мкм (400 см^{-1}). В связи с созданием, с одной стороны, призм из бромида и иодида цезия, а с другой, ИК спектрометров с дифракционными решетками и интерферометров Международным союзом по чистой и прикладной химии (ИУРАС) было рекомендовано называть длинноволновой областью ниже 200 см^{-1} (низкочастотный предел рабочего диапазона призмы CsI, соответствующий длине волны 50 мкм). Принципиальных различий между интервалами 10–200 и 10–400 см^{-1} , как и областью выше 400 см^{-1} , конечно, нет, но аппаратура и методики имеют свою специфику для каждой из областей. Спектральный интервал ниже 10 см^{-1} ($\lambda > 1000 \text{ мкм}$) обычно исследуется методами микроволновой и радиоспектроскопии.

12.1.1. Принципы устройства и действия ИК спектрометров

Сканирующие диспергирующие ИК спектрометры по схеме освещения бывают *однолучевыми* и *двухлучевыми*. При однолучевой схеме спектр поглощения исследуемого объекта регистрируется на складывающей с данной волны кривой интенсивности излучения источника вместе с фоновым поглощением. Обычно используется двухлучевая схема, которая позволяет выравнивать фон, т. е. линию полного пропускания, и компенсировать поглощение атмосферных паров

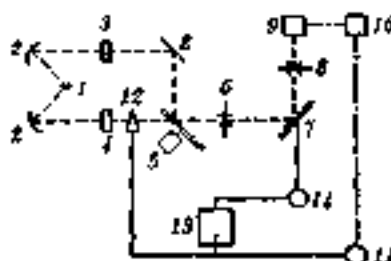


Рис. 12.1. Блок-схема двухлучевого сканирующего ИК спектрометра: — — ИК излучение; - · - · - электрический сигнал, ———— механическая связь; 1 — источник ИК излучения; 2 — система зеркал; 3 — рабочий пучок и образец; 4 — пучок сравнения и компенсатор фона; 5 — прерыватель-модулятор; 6 — входная щель монохроматора; 7 — диспергирующий элемент (дифракционная решетка или призма с зеркалом Литтрова); 8 — приемник; 9 — усилитель; 10 — мотор отработки; 11 — фотометрический клин; 12 — самописец; 13 — мотор развертки

H_2O и CO_2 , а также ослабление пучков окнами кюветы и, если необходимо, поглощение растворителей.

Блок-схема двухлучевого сканирующего ИК спектрометра представлена на рис. 12.1. Регистрация спектра осуществляется следующим образом. ИК излучение от источника 1 делится на два пучка. Рабочий пучок проходит через образец, а пучок сравнения — через какой-то компенсатор (кювета с растворителем, окно и т. п.). С помощью прерывателя 5 пучки поочередно направляются на входную щель 6 монохроматора и через нее на диспергирующий элемент 7. При медленном его повороте (или повороте зеркала Литтрова за призмой), осуществляемом мотором развертки 14, через выходную щель 8 монохроматора на приемник 9 последовательно проходят вырезаемые щелью узкие по интервалу длин волн, в идеале монохроматические, лучи. Если излучение данной длины волны в рабочем пучке и пучке сравнения имеет разную интенсивность, например, ослаблено в рабочем пучке поглощением образца, то на приемнике возникает переменный электрический сигнал. После усиления и преобразования этот сигнал поступает на мотор отработки 11, который приводит в движение фотометрический клин 12 (диафрагму) до выравнивания потоков излучения (метод оптического куля). Движение фотометрического клина связано с движением пера самописца 13 по ординате, а поворот диспергирующего элемента — с протяжкой бумажной ленты или движением держателя пера по

абиссе. Таким образом, в зависимости от градуировки в процессе сканирования может регистрироваться спектральная кривая зависимости пропускания (поглощения) в процентах или оптической плотности образца от волнового числа (или длины волны).

Принципиальной частью сканирующих спектрометров является монохроматор. В качестве диспергирующего устройства в нем могут служить призмы из прозрачных в ИК области материалов (см. табл. 12.1) с подходящей дисперсией или дифракционные решетки — эшелетты. Поскольку дисперсия материалов является наибольшей у длиноволнового предела их прозрачности и быстро падает с уменьшением длины волны, в средней ИК области используют обычно сменные призмы, изготовленные из монокристаллов LiF, NaCl, KBr, а для области $200\text{--}400\text{ см}^{-1}$ — из CsI.

В качестве источников непрерывного ИК излучения используются обычно сплитовый стержень — «глобар» (штифт из карбида кремния) или штифт Нернста (из оксидов редкоземельных элементов). Кривая интенсивности излучения этих источников, нагреваемых током до высоких температур, имеет вид кривой излучения абсолютно черного тела. Так, например, у глобара при температуре $\sim 1300^\circ\text{C}$ максимум интенсивности излучения приходится на область $\sim 5000\text{ см}^{-1}$ ($\sim 2\text{ мкм}$), а в области $\sim 600\text{ см}^{-1}$ ($16,7\text{ мкм}$) интенсивность падает примерно в 600 раз.

Хорошие источники излучения в длиноволновой ИК области вообще отсутствуют. Основная доля теплового излучения нагретых твердых тел или излучения газового разряда приходится на видимую и ближнюю ИК область спектра, а в длиноволновой части мощность излучения этих источников составляет ничтожную долю общей мощности. Например, дуговая лампа при полной мощности излучения 1 кВт дает здесь мощность всего 10^{-1} Вт. До низкочастотного предела 200 см^{-1} используются обычно указанные выше тепловые источники ИК излучения, но они являются очень слабыми даже в интервале $400\text{--}200\text{ см}^{-1}$, где кривая интенсивности $I(\lambda)$ имеет далекий от максимума склон. Ниже 200 см^{-1} в качестве источника служит обычно ртутная лампа высокого давления. В верхней части ее рабочего диапазона используется в основном тепловое излучение нагретых стенок, а ниже — поток излучения ртутной дуги и плазменная эмиссия.

В связи со слабостью источников, как уже указывалось, возникает проблема фальтрации полезного излучения.

Таблица 12.1. Некоторые оптические материалы для ИК спектроскопии

Материал	Область пропускания, $\mu\text{м}$	Показатель преломления	Примечание
Стекло	0,35-2	1,5-1,9	
Кварц SiO_2	0,2-4 и после 50	1,43	
LiF	0,2-7 и после 200	1,39	
Сульфид Al_2O_3	0,2-6	1,77	Твердый, хрупкий
Иттрий-1 MgF_2	2-8	1,3	Поликристаллический
Флюорит CaF_2	0,2-10	1,40	
Иттрий-3 CaF_2	0,2-11	1,34	Поликристаллический, хрупкий
Иттрий-2 ZnS	1-14	2,24	Нерастворим в большинстве растворителей
Каменная соль NaCl	0,2-16	1,52	Гигроскопична
AgCl	0,4-20	2,0	Очень мягкий, разлагается на свету и в контакте с металлами
Сильвин KCl	0,3-21	1,49	Гигроскопична
KBr	0,2-27	1,53	"
CsBr	0,3-40	1,66	Гигроскопична, мягкий
CsI	0,3-50	1,71	"
KRS-6 ($\text{TlBr} +$ $+ \text{TlI}$, 42 и 58%)	1-40	2,36	Токсична, мягкий
Германий Ge	2-30	4,0	-
Кремний Si	2-6 и 40-300	3,5	Длинноволновая граница зависит от чистоты материала
Полиэтилен ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) _n	20-200	1,52	Очень мягкий, полоса поглощения 72 см^{-1}
Иттрий-4 Zn_2Se	1-21	2,5	-
KRS-6 ($\text{TlBr} +$ $+ \text{TlCl}$, 40 и 60%)	0,4-25	2,2	-
Алмаз (тип II)	Вся ИК область		Исключительно прочен, есть полоса поглощения

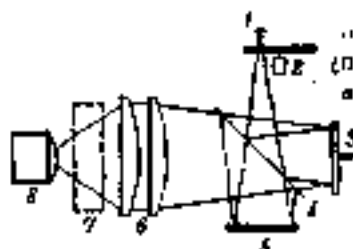


Рис. 12.2. Принципиальная оптическая схема интерферометра Майкельсона (без коллимации пучков)

4. Как приемники излучения в спектрометрах для средней ИК области используются чувствительные термопары («термостолбики») или болометры, построенные по принципу термометров сопротивления.

К тепловым приемникам относится также *линеаметрический* или *оптико-акустический* приемник (ячейка Голля), в котором под действием излучения происходит тепловое расширение газа. Газ помещается в затерпнутой камере с гибкой стенкой, имеющей зеркальное внешнее покрытие. Движение отраженного зеркалом светового луча регистрируется фотомоментом. Этот приемник изготавливается обычно для длинноволновой ИК области, где используется также другая группа приемников: *квантовые* или *фотонные*.

В фурье-спектрографии используются в основном три типа интерферометров: *Фабри-Перо*, *Майкельсона* и *ламеллярный* интерферометр. Не останавливаясь на особенностях и устройстве отдельных типов интерферометров, следует лишь отметить, что в основу конструкции всех этих приборов положено явление интерференции волн электромагнитного излучения. Принципы их действия также существенно не различаются (см. гл. 5).

На рис. 12.2 в качестве примера представлена принципиальная оптическая схема фурье-спектрометра, построенного по принципу Майкельсона. Поток ИК излучения от источника 1, модулированный прерывателем 2, делится светоделителем 4 на два пучка. Один из них направляется на зеркало 3, которое связано микрометрической передачей с двигателем и может поступательно перемещаться с определенной длиной пробега и возвращаться в исходное положение. Отраженный от этого зеркала пучок интерферирует, имея заданную зеркалом 3 разность хода, с пучком, отраженным от закрепленного зеркала 5. Дальше излучение фокусируется линзами 6 на приемнике 8, проходя через исследуемый образец, помещенный

в кюветное отделение \mathcal{U} . При движении зеркала \mathcal{Z} и интерференции пучков с изменяющейся разностью хода происходит сканирование в определенном спектральном диапазоне.

Регистрируемая интерферограмма представляет зависимость сигнала от разности хода пучков и является функцией энергии источника, видоизмененной по отношению образца. Фурье-преобразование полученной интерферограммы, проводимое по заданной программе микро-ЭВМ, входящей в комплект современных фурье-спектрометров, дает результирующий спектр поглощения исследуемого образца. Спектральный интервал, который доступен для изучения, определяется используемым светодетектором. Чтобы охватить всю ИК область, необходимо несколько смесных светодетекторов, которые бывают в виде металлических сеток, пленок и диэлектрических покрытий на твердых подложках.

Фурье-спектроскопия имеет ряд больших достоинств. Два главных преимущества интерферометров перед обычными спектрометрами заключаются в следующем. Во-первых, это выигрыш в энергии за счет того, что при сканировании в каждый момент времени на приемник попадает излучение всего исследуемого спектрального диапазона длины волны, а не узкий его участок, определяемый в монохроматоре обычного прибора диспергирующей системой и шлеями. Иными словами, в интерферометре в течение всего времени сканирования получается информация одновременно обо всем исследуемом спектральном диапазоне, а в обычном спектрометре в разные моменты времени получается информация только об узких спектральных полосах исследуемого диапазона. Данное преимущество интерферометров особенно важно в длинноволновой области, где интенсивность излучения источника мала и отношение сигнала к шуму является лимитирующим фактором. Высокая чувствительность фурье-спектрометров иллюстрируется рис. 12.3.

Во-вторых, большой выигрыш дает возможность повышения разрешающей силы интерферометра без уменьшения потока лучистой энергии. Разрешающая способность фурье-спектрометра пропорциональна максимальной разности хода пучков n , чтобы повысить, например, вдвое разрешение спектра, нужно просто удвоить длину перемещения зеркала, т. е. и время регистрации.

В интерферометрах проще, чем в дифракционных спектрометрах, осуществляется фильтрация излучения нужного спектрального диапазона, т. е. значительно упрощается проблема устранения паразитного, или рассеянного света.

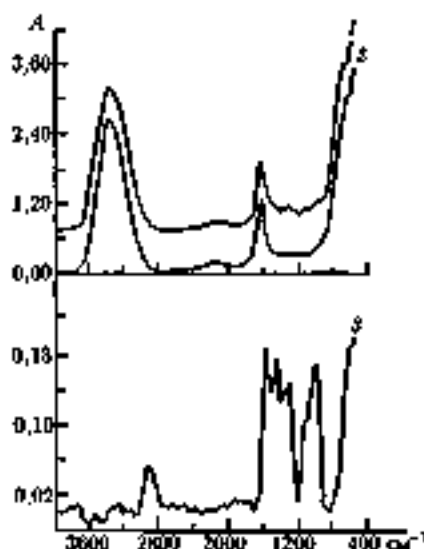


Рис. 12.3. ИК спектры НПВО, полученные на фурье-спектрометре с жидкостной кюветой и элементом из KRS-5:

1 — спектр водного раствора неомидина; 2 — спектр воды; 3 — спектр неомидина после вычитания спектра поглощения воды и растяжки сигнала оптической плотности

Указанные преимущества обеспечивают также достоинства фурье-спектроскопии, как: очень высокая чувствительность и точность измерений интенсивности, особенно при многократном сканировании и накоплении сигнала; очень высокое разрешение (до 10^{-2} см^{-1}) и высокая точность определения волновых чисел; быстросредствие, т. е. возможность быстрого исследования широкой спектральной области (время сканирования для интервала в несколько сотен см^{-1} составляет < 1 с); и др.

12.1.2. Подготовка образцов различного типа

ИК спектроскопия выгодно отличается от многих других физических методов исследования веществ большим разнообразием доступных для изучения объектов и методов подготовки образцов. Почти нет никаких ограничений, связанных с физическим состоянием вещества, а образец при необходимости может быть полностью сохранен в неизменном виде.

Газы и пары исследуют в специальных газовой кюветы. Имеются также многообразные газовые кюветы, в которых с помощью системы зеркал обеспечивается многократное прохождение пучка излучения через слой газа.

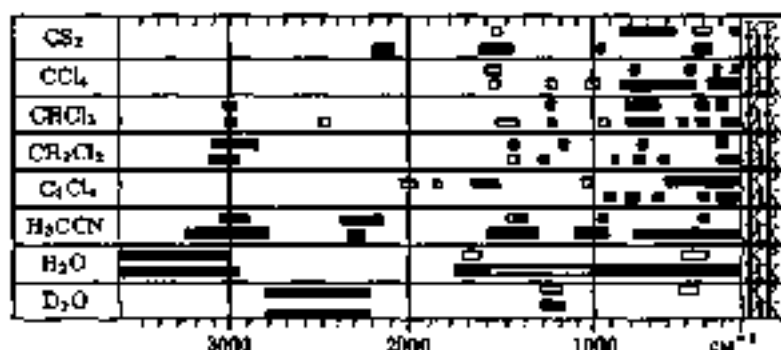


Рис. 12.4. Растворители, используемые в колебательной спектроскопии:

затененные участки показывают полностью маскируемые поглощением или рассеянием самого растворителя области спектра (КР или ИК); участки, обведенные рамкой, — частично маскируемые области.

Количественные измерения интегральных интенсивностей полос в колебательно-вращательных ИК спектрах проводят с добавкой к исследуемому газу постороннего инертного газа (N_2 , Ar и т. п.), стандартизуя образцы по давлению, например, доводя его до атмосферного или выше.

Для исследования спектров «изолированных» молекул используется также техника матричной изоляции при низких температурах, когда вращательная структура полос отсутствует.

Жидкие образцы исследуют или в виде раствора, или в чистом виде в специальных ячейках толщиной с заданной толщиной слоя (от долей мм до нескольких мм), или в виде пленки, получаемой при сжатии каплеобразца между пластинками из прозрачного материала.

Имеются также ячейки переменной толщины с микрометрическим винтовым устройством, позволяющим плавно менять толщину слоя.

Наиболее широко применяемые в ИК спектроскопии растворители в области их собственного поглощения указаны по рис. 12.4.

Вода является мало удобным для ИК спектроскопии растворителем, во-первых, из-за того, что в ней устойчивы лишь кинематические излучения в ИК области материалов (см. табл. 12.1), и, во-вторых, из-за очень сильного собственного поглощения.

Иногда при исследовании жидких веществ для приготовления образцов применяют методику с набухшими полимерными пленками. Например, в длинноволновой ИК области для этих целей используют полиэтилен.

Из-за сильного поглощения веществ в ИК области и соответственно малых толщин слоев в жидкостных кюветках и малых концентраций растворов при количественном анализе предъявляются достаточно высокие требования к качеству кювет и точности измерения толщины слоя.

Толщину кювет, как и тонких пленок, в интервале от сотых до нескольких десятых миллиметра точнее всего определяют также по интерференционной картине. Интерферограмму получают при анализе спектра пустой кюветы или пленки в виде характерной гребенки чередующихся максимумов и минимумов, которые возникают из-за интерференции (усиления и ослабления) отраженного от разных поверхностей (внутренних в пустой кювете) излучения. Толщина слоя точно рассчитывается по формуле

$$t = \frac{n}{2} \cdot \frac{10}{\omega_1 - \omega_2},$$

где t — толщина, мм; ω_1 и ω_2 — волновые числа двух удаленных один от другого интерференционных максимумов, см^{-1} ; n — число максимумов от ω_1 до ω_2 при нумерации с нуля.

Твердые образцы могут готовиться для исследования ИК спектров различными способами. Наиболее распространенными являются: прессование таблеток с КВГ или другими наполнителями, приготовление срезов в вазелиновом масле или других иммерсионных средах. Иногда исследуют также пленки, получаемые осаждением из растворов на прозрачной подложке, и тонкие пленки расплава, например, удерживаемых на металлических сетках силами поверхностного натяжения.

Тонкие покрытия ($\sim 0,01$ мм) на гладких зеркальных поверхностях (металлических), получаемые, например, вальцевым давлением, можно изучать по принципу зеркального отражения. При очень тонких слоях (меньше длины волны ИК излучения) используется скользкое падение и многократное отражение. В последнее время в ближней ИК области начали применять также технику диффузного отражения.

12.1.3. Дополнительные приспособления.

Исследования специфических образцов

В ИК спектроскопии в зависимости от поставленных задач в объектах исследования применяется множество разнообразных дополнительных устройств и приспособлений. Для изучения температурной зависимости спектров, различных агрегатных состояний веществ и полиморфизма используются различные конструкции криостатов, печей и термостатирующих систем.

Важным при исследованиях ИК спектров неустойчивых частиц (молекул, молекулярных ионов, радикалов, комплексов) является метод матричной изоляции, суть которого заключается в следующем. Газообразный образец, нагретый до высоких температур, из печи замораживается на охлажденное обычно жидким гелием окошко вместе с большим количеством инертного газа (N_2 , Ar и т. д.). Аналогичным образом могут замораживаться в матрице сложные газовые смеси для идентификации отдельных компонентов, изучения продуктов реакционных смесей в низкотемпературной плазме и т. п.

Большой интерес для некоторых целей, например, при изучении фазовых диаграмм, равновесий и т. п. представляют исследования ИК спектров при высоких давлениях (до 10^2 – 10^{10} Па). В качестве материалов для изготовления окна (наколен) высокого давления могут служить технические алмазы (безжелезные типа II-a), прозрачные практически во всей ИК области, сульфид — с ограниченной областью пропускания (см. табл. 12.1) и некоторые другие. Диаметр отверстия таких кювет обычно мал — порядка одного или долей миллиметра (определяется, например, размером алмазов), что также требует использования или микротехники, или фурье-спектроскопии.

Для проведения поляризационных измерений в ИК спектроскопии, т. е. определения дихричного отношения, например, при исследовании ориентированных образцов, используются поляризаторы ИК излучения. Обычно это пропускающие поляризаторы, состоящие из нескольких пластинок селена или, чаще, хлорида серебра, которые располагаются по отношению к направлению падающего излучения под углом Брюстера α :

$$\operatorname{tg} \alpha = n,$$

где n — показатель преломления материала пластинок. В случае $AgCl$ $\alpha = 63,5^\circ$, а степень поляризации излучения при шести таких пластинках в поляризаторе составляет 95–98%.

12.2. Нарушенное полное внутреннее отражение

Разработанный сравнительно недавно метод спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО)¹⁾ значительно расширил круг объектов, доступных для исследования спектров в оптической области. Известно, что лучи света, падая на границу раздела двух сред с показателями преломления n_1 и n_2 ($n_1 > n_2$), будут частично отражаться от этой границы, а частично проходить через нее, как показано на рис. 12.5 (луч *a*). Коэффициент отражения $R = I/I_0$, где I, I_0 — интенсивности света, отраженного и падающего на границу раздела соответственно. Преломленный луч подчиняется закону Снеллиуса:

$$\begin{aligned} n_1 \sin \theta &= n_2 \sin \varphi, \\ \sin \theta / \sin \varphi &= n_2 / n_1 = n_{21}, \end{aligned} \quad (12.1)$$

где n_{21} — относительный показатель преломления.

При увеличении угла падения θ наступит момент, когда угол φ станет равным 90° , т. е. преломленный луч будет распространяться вдоль границы раздела двух сред (рис. 12.5, луч *b*). Такой угол падения называется критическим, и согласно уравнению (12.1), если $\sin \varphi = 1$, то $\sin \theta_{\text{кр}} = n_{21}$. При всех $\theta > \theta_{\text{кр}}$ преломленный луч отсутствует, $R = 1$ и наблюдается полное внутреннее отражение (ПВО), как показано на рис. 12.5 (луч *c*).

Исходя из электромагнитной теории света, при явлении ПВО электромагнитное поле излучения возникает и в оптически менее плотной среде (n_2). Это подтверждается и экспериментально. Если, например, варьировать зазор между двумя призмами, то можно наблюдать изменение соотношения отраженного и пропущенного излучения, как показано на рис. 12.6.

Глубина проникновения света при ПВО в оптически менее плотную среду d_0 имеет порядок длины волны и определяется как расстояние от границы раздела, на котором амплитуда колебаний электрического вектора световой волны уменьшается в e раз; она за-

¹⁾ В зарубежной литературе приняты названия ослабленное АТР (attenuated total reflection) и рассеянное ФТР (frustrated total reflection) полное внутреннее отражение.

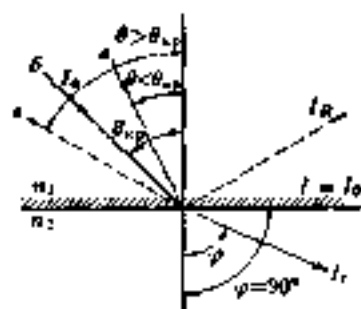


Рис. 12.5. Ход лучей в области границы раздела двух сред ($n_1 > n_2$)



Рис. 12.6. Схема эксперимента Шеффера и Грооса с внутренним отражением

висит от угла падения θ и относительного показателя преломления n_{21} :

$$d_n = \frac{\lambda_1}{2\pi(\sin^2 \theta - n_{21}^2)^{1/2}}, \quad (12.2)$$

где λ_1 — длина волны излучения в оптически более плотной среде.

Если оптически менее плотная среда обладает селективным поглощением (некоторых длин волн), то спектральный состав света, падающего на границу раздела и претерпевающего полное внутреннее отражение, будет различен. Это явление и получило название *нарушенного полного внутреннего отражения* (НПВО).

Важно отметить, что при показателе поглощения образца $k_2 < 1$ в спектроскопии НПВО применимы закон, аналогичный закону Бугера—Ламберта—Бера:

$$I_\lambda = I_{0\lambda} e^{-k_2 c N d_{\text{эф}}},$$

где $I_{0\lambda}$ и I_λ — интенсивности падающего и отраженного лучей; k_2 — бугеровский показатель поглощения ($k_2 = 4\pi N k_2$); c — концентрация поглощающих частиц; N — число отражений ($N = 1$ соответствует однократному отражению, т. е. просто методу НПВО; при $N > 1$ ише

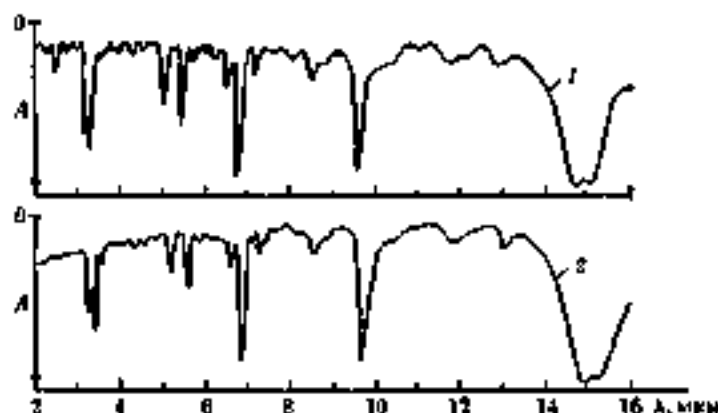


Рис. 12.7. ИК спектры бензола:

1 — спектр поглощающая ($l = 25$ мкм); 2 — спектр МНПВО (призма КРС-5, $\theta = 52^\circ$, $N = 20$)

ем многократное отражение, т. е. метод МНПВО — многократного НПВО. обычно $N = 20-50$); $d_{\text{эф}}$ — эффективная толщина слоя, эквивалентная по физическому смыслу толщине поглощающего слоя в абсорбционной спектроскопии (рис. 12.7). При геометрической толщине l образца намного больше длины волны λ величина $d_{\text{эф}}$ растет с увеличением λ (как и d_0); она зависит также от поляризации падающего излучения ($d_{\text{эф}} > d_0$). Таким образом, спектроскопия НПВО может применяться и для количественного анализа.

Для получения спектров НПВО и МНПВО на серийных спектрометрах производятся специальные приставки, помещаемые в кюветное отделение. Основная часть приставки — оптический элемент НПВО, прозрачный в нужной области спектра и создающий необходимые условия для получения спектра НПВО (рис. 12.8). Значения показателей преломления типичных объектов исследования лежат в пределах 1,35–1,55. Некоторые используемые для изготовления элементов НПВО материалы и их характеристики представлены в табл. 12.1.

Это одна из новых экспериментальных методов колебательной (ИК) и электронной (УФ) спектроскопии, так что принципиальные задачи, решаемые этими методами, остаются теми же, что в обычных условиях эксперимента. Важны новые возможности, от-

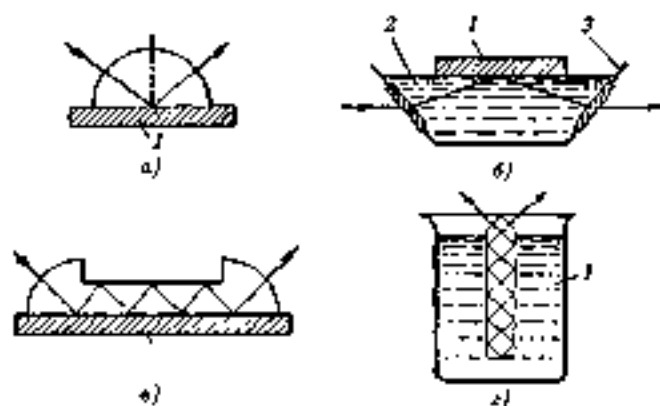


Рис. 12.8. Некоторые типы оптических элементов:

а — твердотельный элемент НПВО с переменным углом падения (1 — образец); б — жидкостный элемент НПВО с конфигурацией призмы Дове (1 — образец; 2 — жидкость; 3 — линза); в — твердотельный элемент МНПВО однократного прохождения с переменным углом падения (1 — образец); г — твердотельный элемент МНПВО двойного прохождения с постоянным углом падения, погруженный в исследуемую среду (1 — образец)

красивые в отношении последования и анализа объектов, работа с которыми в обычной абсорбционной спектроскопии затруднена или даже вообще невозможна. Это касается последования масляных тел, живых тканей (*in vivo*), получения ИК спектров водных и агрессивных растворов, вязких и пластичных материалов и т. д.

12.3. Техника спектроскопии КР

12.3.1. Спектральная аппаратура и образцы

Интенсивность спектров *обычного* (спонтанного) комбинационного рассеяния света относительно невелика, и для их изучения требуются приборы, обладающие большой светосилой.

Теперь применяются обычно дифракционные спектрометры с двойной или даже тройной монохроматизацией. Типичная блок-схема скалирующего прибора для получения спектров КР показана на рис. 12.9.

Важнейшим элементом в спектроскопии КР является достаточно мощный источник монохроматического излучения. Долгое вре-

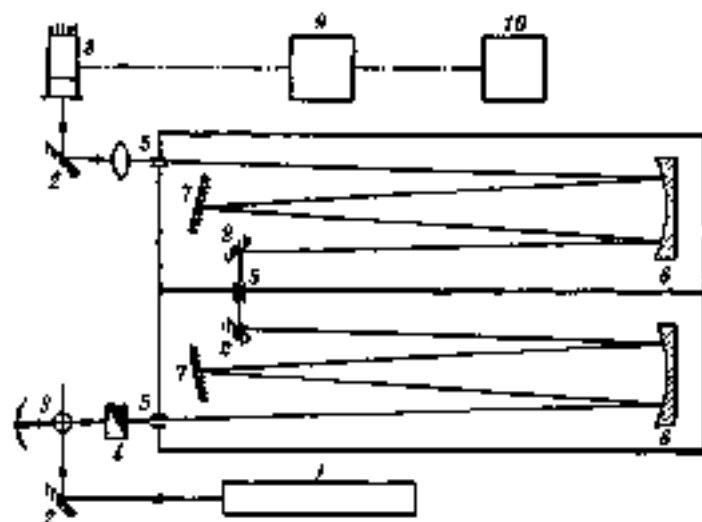


Рис. 12.9. Блок-схема прибора для изучения спектров КР:

1 — лазер; 2 — зеркало; 3 — образец в осетителе с конденсором; 4 — анализатор; 5 — входная, промежуточная и выходная щели двойного монохроматора; 6 — объективы; 7 — дифракционные решетки; 8 — фотоэлектронный умножитель; 9 — усилитель; 10 — регистрирующее устройство (или счет фотонов)

мя в качестве источника возбуждающего излучения использовали ртутные лампы.

Настоящую революцию в спектроскопии КР произвело применение оптических квантовых генераторов — лазеров¹⁾ Давая мощное, монохроматическое, когерентное и поляризованное излучение, лазер явился почти идеальным источником для возбуждения спектров КР. Из газовых лазеров непрерывного действия в спектроскопии КР первым стал применяться гелий-неоновый лазер.

В дальнейшем нашли широкое применение аргоновый (Ar^+ , $\lambda = 488,0$ нм; 514,5 нм и др.) и криптоновый (Kr^+ , $\lambda = 530,9$ нм; 647,1 нм) лазеры, дающие большой выигрыш в интенсивности по сравнению с He-Ne-лазером. В последнее время появились и применяются импульсные лазеры, в том числе — на красителях с плавно перестраиваемой длиной волны.

¹⁾ Называют «лазер» от англ.: Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation, что может быть переведено как «усиление света вынужденным испусканием радиации».

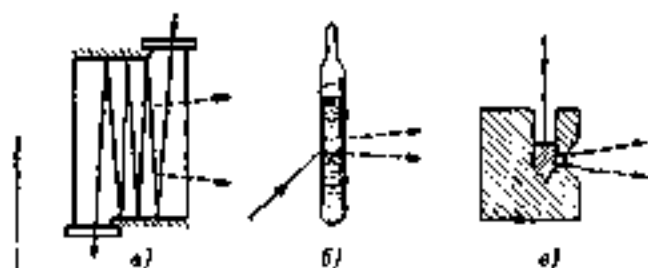


Рис. 12.10. Некоторые типы кювет в лазерной спектроскопии КР

а — многоходовая газовая кювета; б — капилляр для жидких и порошкообразных образцов, в — держатель для твердых микрообразцов и расплавов

Рассеянное излучение обычно собирается конденсором и направляется в щель монохроматора под углом 90° к падающему на образец лучу, как на рис. 12.9, хотя в принципе могут использоваться схемы, работающие под углами 180 и 45° , а также на просвет (0°). В спектроскопии КР большое значение имеет устранение паразитного рассеянного излучения и флуоресценции образцов. Отчасти проблема решается применением фильтров и двойной или тройной монохроматизацией с помощью нескольких, иногда смежных дифракционных решеток.

Регистрация светового потока производится обычно по однолучевой схеме с фотоэлектронным умножителем (ФЭУ) и усилителем на самонапряженном потенциометре. На некоторых приборах предусмотрена возможность компенсации и устранения флуктуаций фона источника по двухлучевой схеме.

Высокая мощность и другие указанные достоинства лазерных источников позволяют легко исследовать спектры КР веществ в любых агрегатных состояниях и микроколичествах. Газы могут изучаться, например, при возбуждении спектра аргоновым, криптоновым и другими лазерами с использованием многоходовой кюветы (рис. 12.10) весьма небольшого объема (от одного до нескольких см^3). Микроколичества образцов в конденсированных фазах — твердых, порошкообразных, мелкокристаллических (до $\sim 10^{-4}$ г) или жидких (до $\sim 10^{-4}$ см^3) исследуются как в капиллярах (рис. 12.10), так и в открытом виде, например маленькие монокристаллы, волокна и т. п. Не составляет трудностей получение спектров КР водных и других растворов. Некоторые из обычных

растворителей с указанием их собственных полос КР представлены на рис. 12.4.

Следует, однако, иметь в виду, что при мощности лазерного луча в несколько ватт (иногда даже до 10 и более) возникает угроза разложения образцов, что часто и происходит, если не принимать специальных мер предосторожности, например вращение таблетки (образца) вокруг своей оси, исследование жидкости в потоке и др. Выбирая для возбуждения спектров КР лазеры с подходящими длинами волн или меняя λ для перестраиваемых лазеров, можно последовать всевозможным окрашенным веществам. Значительные затруднения встречаются лишь при изучении черных или глубоко окрашенных веществ и соединений, дающих сильную флуоресценцию.

Сочетание лазера с оптическим микроскопом и КР спектрометром, а также с телевизионной техникой для регистрации спектров и получения изображения привело к разработке такой новинки, как микрозонд, и метода лазерной микрофотографии для изучения спектров КР микронных образцов и получения изображений объектов в свете выбранной линии КР. Это позволяет получать наглядную картину распределения тех или иных компонентов (веществ) в образце.

Использование мощных импульсных лазеров, позволяющих получать спектры КР от одного импульса, привело к развитию методов скоростной спектроскопии КР, которые неocenны, например, в кинетических исследованиях (см. разд. 11.9).

12.3.2. Резонансное и инверсное КР

Явление *резонансного КР* (РКР) света, открытое П. П. Шорыгиным в начале 50-х годов XX в., заключается в следующем. Если частота возбуждающего излучения ν_0 оказывается близкой к частоте $\nu_{\text{эл}}$ собственного поглощения молекулы, связанного с разрешенным электронным переходом, то наблюдается резкое усиление некоторых линий в спектре КР, причем интенсивность их может возрасти в тысячи и даже десятки тысяч раз.

При возбуждении с частотами, близкими к полосам поглощения вещества, может наблюдаться усиление разных линий КР. На рис. 12.11 видно, как усиливается при переходе от криптонового лазера к аргоновому линиям 163 и 247 см^{-1} полностью симметричных колебаний $\text{C}-\text{O}$ в спектре резонансного КР порошкообразного карбоната рубидия. В резонансных спектрах КР действуют другие правила отбора по сравнению с обычными (спонтанными) КР. Сопо-

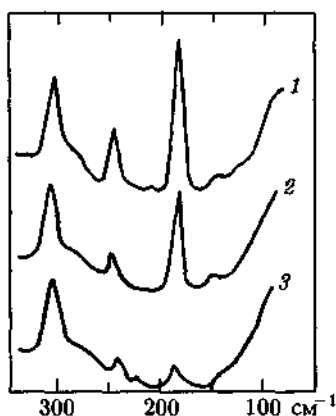


Рис. 12.11. Изменение спектра КР карбонила кобальта $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ при резонансном возбуждении:

1 — возбуждение линией 647,1 нм Кг-лазера; 2 — возбуждение линией 514,5 нм Аг-лазера; 3 — возбуждение линией 488,0 нм Аг-лазера

ставление этих спектров позволяет получать важные данные для изучения электронно-колебательного взаимодействия и структуры молекул в различных электронных состояниях.

Так, например, методом РКР было показано, что если в основном электронном состоянии для молекулы метиламина CH_3NH_2 в равновесной конфигурации характерна пирамидальная система связей при атоме азота, то в первом (самом низком) возбужденном электронном состоянии равновесная конфигурация аминогруппы плоская.

В перспективе для количественного анализа может быть использовано также явление *инверсного* КР. Оно наблюдается при одновременном облучении образца источником белого (непрерывного) света и лазером с мощным монохроматическим излучением с частотой ν_0 . В сплошном спектре первого источника происходит поглощение света с частотами $\nu_0 \pm \nu_i$, где ν_i — колебательные частоты молекул, активные в КР. Как и в обычных спектрах поглощения, при этом действуют законы светопоглощения, в частности закон Бугера — Ламберта — Бера (11.8).

12.3.3. Методы нелинейной спектроскопии КР

С появлением и внедрением в практику спектроскопии КР мощных оптических генераторов (лазеров) были открыты явления и стали развиваться соответствующие методы, основывающиеся на *эффектах нелинейности*. Дело в том, что наведенный дипольный

момент молекулы, возникающий под действием электрического поля световой волны напряженностью \mathcal{E} , можно представить в виде следующего (несколько упрощенно) разложения в ряд:

$$\mu_{\mathcal{E}} = \alpha_{(1)}\mathcal{E} + \alpha_{(2)}\mathcal{E}^2 + \alpha_{(3)}\mathcal{E}^3 + \dots \quad (12.3)$$

В обычном КР света, как уже рассматривалось, играет роль только первый член разложения, описывающий линейную зависимость поляризации от напряженности поля. Здесь $\alpha_{(1)}$ — поляризуемость молекулы. Каждый последующий коэффициент, а именно: $\alpha_{(2)}$ (называемый гиперполяризуемостью), $\alpha_{(3)}$ (восприимчивость третьего порядка) и т. д., уменьшается по сравнению с предыдущим в 10^{10} раз, поэтому из-за малости нелинейных членов ряда они пренебрегают.

Однако интенсивность КР пропорциональна мощности лазера только до определенного предела. При очень высокой интенсивности возбуждения, когда напряженность поля \mathcal{E} становится больше 10^9 В · м⁻¹, начинают давать существенный вклад и нелинейные члены. Вклад второго члена ($\alpha_{(2)}$) обуславливает эффект гиперкомбинационного рассеяния, когда в спектре КР появляются частоты $2\nu_0 \pm \nu_i$, где ν_i — колебательные частоты молекулы.

Правила отбора в спектре гипер-КР отличаются от обычного КР. В частности, в нем проявляются все колебания, активные в ИК спектре, включая низкочастотные. Это, в принципе, открывает возможность получения полных колебательных спектров на одном приборе и отказа от необходимости исследования образца методами ИК спектроскопии. Однако пока практическое использование гипер-КР ограничено из-за трудностей наблюдения и регистрации спектра, так как интенсивность его чрезвычайно мала и составляет $\sim 10^{-13}$ от интенсивности источника.

С эффектом третьего члена ряда (12.3), т. е. $\alpha_{(3)}$, связано появление так называемой когерентной антистоксовой раман-спектроскопии (КАРС)¹⁾. Суть метода заключается в следующем. Если образец облучается одновременно двумя лазерами с частотами ν_1 и ν_2 и выполняется некоторое условие согласованности фаз, для чего лучи лазеров должны пересекаться в образце под определенным углом θ , то в результате взаимодействия пучков между собой и со средой может генерироваться направленное когерентное

¹⁾ Иногда рассматривают как когерентное диэлектрическое рассеяние света.

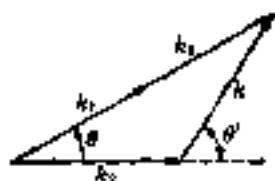


Рис. 12.12. Взаимное расположение волновых векторов в случае согласованности фаз ($\Delta k = 0$)

лазероподобное излучение с частотой $\nu = 2\nu_1 - \nu_2$. Интенсивность слабого излучения, генерируемого таким образом в любой среде, зависит от угла θ и максимальна при точном фазовом синхронизме (полной согласованности фаз).

Для этого должно выполняться следующее соотношение волновых векторов для лазерных (k_1 и k_2) и генерируемого (k) лучей (рис. 12.12):

$$\Delta k = 2k_1 - k_2 - k = 0.$$

Фактор несогласованности Δk , особенно при исследовании газов, может быть и несколько отличен от нуля. Для большинства жидкостей угол θ составляет $1-3^\circ$.

Если возникают такие резонансные условия, что частота какого-то энергетического молекулярного перехода, например колебательного ν_k , совпадает с разностью частот лазеров, т. е. $\nu_k = \nu_1 - \nu_2$, то происходит резкое увеличение интенсивности генерируемого излучения. Спектр КАРС можно получить, используя лазер с плавно перестраиваемой частотой ν_2 и измеряя интенсивность ν как функцию $\nu_1 - \nu_2$. Малая пока распространенность метода КАРС связана с дороговизной приборного оборудования, прежде всего лазеров на красителях, а также трудностью перестройки частот во всей области колебательного спектра.

Однако при тех же правилах отбора, что и в обычных спектрах КР, метод КАРС очень перспективен из-за ряда больших преимуществ. К их числу относятся: высокая интенсивность, примерно в 10^3 раз превосходящая интенсивность КР; высокое разрешение (сотые доли см^{-1}); легкость регистрации из-за направленности излучения; отсутствие мешающей флуоресценции из-за работы в антистоксовой области; возможность получения спектров при сильном постороннем фоне излучения (плазма, газовый разряд, фотохимические процессы и т. д.); наконец, монохроматичность генерируемого излучения, т. е. отсутствие необходимости в использовании моно-

хроматоров. Все это может быть охарактеризовано как качественно новый и более высокий уровень эксперимента в спектроскопии КР.

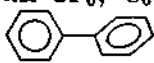
При изучении поверхностей и поверхностных явлений — адсорбционных, каталитических и др. — приводит к успеху также очень интересный, но пока еще недостаточно понятый эффект *усиленного поверхностью КР света*. Наблюдавшееся повышение интенсивности КР в результате этого эффекта достигало порядка 10^6 раз (это явление называют также *гигантским КР*).

Контрольные вопросы и задания

Глава 8

1. Сколько колебательных степеней свободы имеется у молекул ацетилена, бензола, гексафторида урана?
2. Как приближенно соотносятся с основными колебательными частотами: ν_i , ν_j , ν_k , ... обертона и составные или комбинированные частоты?
3. Чем определяются правила отбора переходов в ИК и КР спектрах? Дайте также классическую трактовку активности колебаний в этих спектрах.
4. Что такое нормальные колебания и нормальные координаты?
5. Какие естественные внутренние координаты можно ввести для молекул BF_3 , $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, CH_3Cl ?
6. Как связаны нормальные координаты с естественными?
7. Как определяются частоты нормальных колебаний и от каких параметров молекулы они зависят?
8. Что такое форма нормального колебания?
9. От каких электрооптических параметров зависят интенсивности в ИК и КР спектрах?

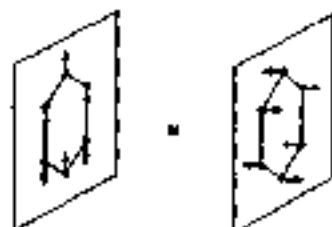
Глава 9

10. Какие существуют элементы и операции симметрии для точечных групп симметрии?
11. Определите, к каким точечным группам относятся молекулы SF_6 , C_6H_{12} в (конформации «кресло»), $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, BF_3 ,  (двугранный угол, образуемый плоскостями циклов, $\sim 40^\circ$); для каких из этих молекул действует правило альтернативного запрета в ИК и КР спектрах?

12. Какие совокупности симметрично-эквивалентных естественных координат можно выделить у молекулы BF_3 и какие можно ввести для нее координаты симметрии? (Используйте ответы на вопросы 5, 11 и табл. 9.1.)
13. Чему равны характеры приводных представлений для всех операций симметрии молекулы этилена?
14. Определите число нормальных колебаний разных типов симметрии для молекулы этилена по формуле (9.4), используя ответы на вопросы 5, 11, 13 и табл. 9.1. Какие из этих колебаний по табл. 9.1 активны в ИК и КР спектрах? (Сравните с указанием на с. 235).
15. Что такое резонанс Ферми и для каких определений он может быть полезен?

Глава 10

16. Как по ИК и КР спектрам вещества можно определить, к какой точечной группе симметрии относится молекула?
17. Для какого агрегатного состояния вещества из сопоставления ИК и КР спектров получают наиболее надежные данные о симметрии молекулы и почему?
18. Если для линии спектра КР, возбуждаемого плоскополяризованным светом, интенсивность при перпендикулярной поляризации равна 6 усл. ед., а при параллельной поляризации — 11 усл. ед., то чему равна степень деполаризации линии ρ_{\parallel} ? Чему она была бы равна при возбуждении спектра неполяризованным излучением? Как такую линию называют и к какому типу симметрии принадлежит колебание, к которому данная линия относится?
19. Какое из двух колебаний молекулы бензола:



будет активно в ИК спектре и какую — параллельную или перпендикулярную — полосу оно дает?

20. В чем состоит кажущееся противоречие определения нормального колебания молекулы и понятия характеристической или групповой частоты и как это противоречие снимается?
21. Какие названия, используемые при условном отнесении колебательных частот, приняты для основных форм колебаний атомных групп?
22. Как групповые частоты связаны с локальной симметрией фрагментов молекулы?
23. Для каких исследований и определений используется концепция групповых или характеристических частот?
24. Если частота валентного колебания гидроксильной группы в некотором соединении равна 3600 см^{-1} , то приблизительно какая она должна быть при дейтерозамещении этой группы?

Глава 11

25. Проведите оценку силовых постоянных k_e ($\text{Н} \cdot \text{см}^{-1}$) молекул N_2 , CO , NO , CN , O_2 , CF по соотношению Беджера, используя соответственно следующие значения равновесных межатомных расстояний: 1,10; 1,13; 1,15; 1,17; 1,21; 1,27 ($\cdot 10^{-1} \text{ нм}$).
26. Что такое обобщенное гармоническое валентно-силовое поле молекулы? Чем обусловлена невозможность решения обратной колебательной задачи?
27. Сколько основных частот колебаний и сколько независимых силовых постоянных у молекул CH_2Cl_2 , NH_2-NH_2 , CH_3HgOH , без учета и с учетом симметрии?
28. Как по колебательным ИК и КР спектрам могут определяться потенциальные барьеры и другие параметры потенциальной функции заторможенного внутреннего вращения?
29. Какие колебания дают наибольший вклад в термодинамические функции веществ, в какие из функций колебательный вклад является наибольшим?
30. Как используют колебательные спектры для качественного анализа смесей частично известного и полностью неизвестного состава?
31. Что такое оптическая плотность и как она зависит от концентрации при выполнении закона Бугера — Ламберта — Бера, как она используется для количественного анализа при отклонениях поглощения от этого закона?

32. Что позволяет определить исследование температурной зависимости относительной интенсивности полос колебательных спектров, относящихся к разным молекулярным формам, которые находятся в равновесии?
33. Как можно оценить по колебательным спектрам энергию образования водородной связи? Как можно различить полосы гидроксильных групп, образующих внутримолекулярную и межмолекулярную водородную связь?
34. Что такое дихроичное отношение в ИК спектрах и как оно используется для изучения высокомолекулярных соединений?

Глава 12

35. Перечислите основные типы ИК спектрометров. В чем преимущества фурье-спектроскопии?
36. Как можно подготовить образец для исследования ИК спектра твердого вещества?
37. В чем суть метода матричной изоляции? Какие преимущества он дает при исследовании колебательных спектров изолированных молекул по сравнению с изучением их в газах и парах?
38. В чем состоит отличие спектров НРВО от обычных спектров пропускания?
39. Какие возможности открывает применение лазеров для возбуждения спектров КР? Какие предосторожности нужно соблюдать при их использовании?
40. В чем суть метода КАРС и каковы перспективы его применения?

Часть пятая

Методы электронной УФ спектроскопии

Группа методов электронной УФ спектроскопии охватывает оптические спектры не только в ультрафиолетовой (УФ), но и в видимой и самой ближней ИК областях, связанные с переходами между различными электронными состояниями атомов и молекул. Излучение, возникающее при переходах возбужденных атомов в основное электронное состояние, дает линейчатый спектр, используемый для качественного и количественного элементного анализа.

Если говорить о молекулярных электронных спектрах, то такие эмиссионные спектры при высокотемпературном возбуждении могут быть получены в основном только для достаточно прочных простых молекул. Электронные спектры многоатомных молекул исследуются обычно как спектры поглощения или спектры люминесценции; первые возникают в результате переходов из основного (вообще более низкого по энергии) электронного состояния в возбужденные за счет поглощения квантов электромагнитного излучения из сплошного спектра источника, а вторые — в результате перехода молекулы из возбужденного состояния в основное с испусканием электромагнитного излучения. В этом релаксационном процессе предусматривается предварительный перевод молекул в возбужденное состояние, например, облучением вещества, в процессе которого происходит поглощение молекулами квантов излучения. В принципе, существует также метод спектроскопии электронного комбинационного рассеяния света, но он пока мало исследован, а его применение весьма ограничено и не получило распространения.

Электронные спектры поглощения молекул и ионов в УФ и видимой областях используются химиками уже более 100 лет. Классическими являются применения абсорбционной УФ спектроскопии для качественного и количественного анализа. Хотя по сравнению с некоторыми другими спектрами, например ИК, КР или ЯМР, электронные спектры поглощения менее специфичны, УФ спектроскопия в сочетании с этими методами, а также с масс-спектрометрией продолжает использоваться для идентификации и

определения структуры химических соединений. Этим методом изучаются равновесия и кинетика химических реакций, различного рода комплексы, межмолекулярные взаимодействия и т. д.

Методы электронной спектроскопии относятся к основным экспериментальным методам, на которые опирается теоретическая и квантовая химия. Именно этими методами получают данные об электронных состояниях молекул, в частности об изменении энергии, геометрической конфигурации, распределения электронной плотности и других молекулярных характеристик при переходе из основного электронного состояния в возбужденные. Прецизионные определения многих молекулярных постоянных по электронно-колебательно-вращательным спектрам возможны только для двухатомных и некоторых простейших многоатомных молекул в газовой фазе. Но и для достаточно сложных соединений возможны более или менее полная интерпретация электронных спектров с отношением полос к определенным электронно-колебательным переходам и получение интересующей химика информации.

Основы теории электронных спектров молекул

13.1. Общая характеристика свойств электронных состояний

Электронные состояния молекул определяются при разделении электронного и ядерного движения в адиабатическом приближении Борна — Опенгеймера (см. гл. 5 и гл. 8) электронным уравнением Шредингера:

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (13.1)$$

где оператор Гамильтона \hat{H}_e и волновая функция Ψ_e описывают состояние электронов молекулы в поле закрепленных ядер, например, в равновесной конфигурации (в общем случае это не обязательно), а E_e — собственное значение электронной энергии (дальше в данном случае для равновесной конфигурации ядер). Конкретный вид оператора \hat{H}_e и выражение волновой функции здесь не рассматриваются. Необходимо, однако, отметить, что Ψ_e может быть выражена с помощью координатных и спиновых множителей, характеризующих соответственно орбитальное и спиновое движение электронов. Строгое решение уравнения (13.1) для многоэлектронных молекулярных систем невозможно и существуют лишь приближенные методы решения электронного уравнения, в частности молекулярных орбиталей (МО), валентных схем (ВС) и др. Некоторые из них могут приводить для достаточно простых молекул к решениям высокой точности (например, метод Хартри — Фока — Рундана). Даже для двухатомных молекул нет общего аналитического выражения для энергии электронного состояния E_e или электронного термина (см^{-1}): $T_{el} = E_e / (hc)$ как функции каких-то квантовых чисел, в отличие от колебательного и вращательного движения ядерного скелета молекулы.

К основным характеристикам каждого электронного состояния молекулы относятся энергия, волновая функция, степень вырождения, мультиплетность и время жизни.

Энергия молекулы в заданном состоянии является функцией ядерной конфигурации, но обычно за энергию электронного состо-

яния принимают ее минимальное значение, соответствующее равновесной ядерной конфигурации: $E_e = E_e(R_e)$, где R_e — совокупность равновесных значений ядерных координат. Электронное состояние, для которого E_e имеет наименьшее значение, называется основным, а последующие — первыми, вторыми и т. д. возбужденными электронными состояниями:

$$E_e^{(0)} \leq E_e^{(1)} \leq E_e^{(2)} \leq \dots \leq E_e^{(n)} \leq \dots \quad (13.2)$$

Основное состояние принято обозначать буквой X , а остальные — в порядке латинского алфавита: A , B , C и т. д.

Для каждого электронного состояния характерна своя функция потенциальной энергии. У двухатомных молекул она может быть аппроксимирована, например, функцией Морзе (см. рис. 8.1 и формулу (8.5)), т. е. имеется зависимость энергии только от одной координаты — межъядерного расстояния r . На рис. 13.1 схематично показано возможное относительное расположение потенциальных кривых нескольких электронных состояний двухатомной молекулы.

Функция потенциальной энергии многоатомной молекулы представляется гиперповерхностью n -ного порядка ($n = 3N - 6$ или у линейных молекул $n = 3N - 5$, где N — число атомов) в $(n + 1)$ -мерном пространстве. Наглядно представить такую функцию невозможно, но в этом и нет необходимости. Можно, если требуется, рассматривать графически зависимость потенциальной энергии от одной или двух каких-то нормальных координат, координат симметрии или естественных координат. Например, для линейной молекулы XY_2

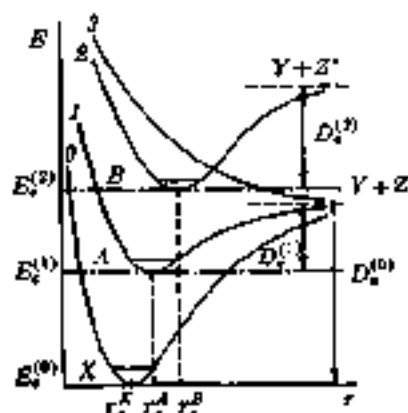


Рис. 13.1. Потенциальные кривые для электронных состояний двухатомной молекулы YZ

0 — для основного состояния (X); 1 и 2 — для устойчивых возбужденных состояний (A и B), 3 — оставшаяся кривая

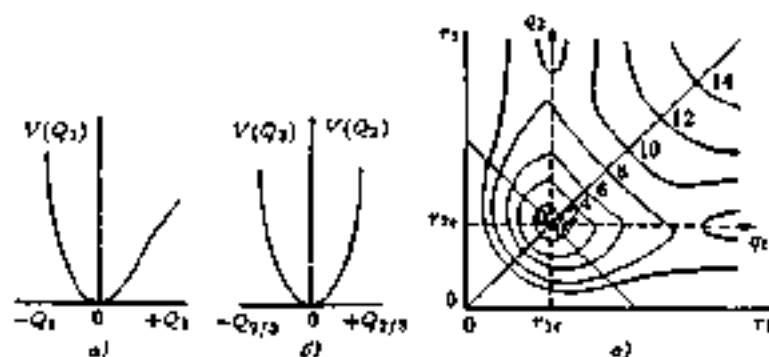


Рис. 13.2. Качественные зависимости потенциальной энергии линейной молекулы XY_2 :

а — от нормальной координаты Q_1 полностью симметричного колебания; б — от нормальной координаты Q_2 антисимметричного валентного колебания (или Q_2 — вырожденного деформационного колебания); в — от малых расстояний q_1 и q_2 или естественных координат $q_1 = \Delta r_1$ и $q_2 = \Delta r_2$ (хвостовая диаграмма)

на рис. 13.2, а, б приведены качественные кривые зависимости потенциальной энергии от какой-либо одной из нормальных координат, описывающих смещение ядер при колебаниях, формы которых были рассмотрены в гл. 9 (см. рис. 9.2).

На рис. 13.2, в дана контурная диаграмма зависимости потенциальной энергии от изменения двух межъядерных расстояний $\Delta r_1 = q_1$ и $\Delta r_2 = q_2$ (т. е. естественных координат), на которой через определенные интервалы соединены между собой точки с одинаковой энергией. Такая диаграмма дает представление о потенциальной поверхности в трехмерном пространстве. Сечение поверхности по биссектрисе координатного угла даст потенциальную кривую, представленную на рис. 13.2, а для полностью симметричного колебания, а сечение по линии, проходящей через минимум энергии перпендикулярно биссектрисе, — кривую, представленную на рис. 13.2, б для антисимметричного колебания.

Вопросы, связанные с функциями потенциальной энергии молекул, более подробно уже рассмотрены в гл. 11. Все, что можно в ней о колебаниях молекул, может быть отнесено к различным электронным состояниям, для каждого из которых характерен свой набор колебательных уровней энергии.

Волновая функция Ψ_e , представляющая решение электронного уравнения Шредингера (13.1), является функцией пространственных и спиновых координат электронов и описывает электронное состояние молекулы, т. е. распределение электронной плотности. Ряд возможных значений электронной энергии E_e — основного, первого возбужденного и т. д. состояний (13.2) — соответствует ряд электронных волновых функций:

$$\Psi_e^{(0)}, \Psi_e^{(1)}, \dots, \Psi_e^{(n)}, \dots \quad (13.3)$$

Хотя сами волновые функции, как правило, не могут быть строго найдены, но обычно известны некоторые их важные свойства, в частности свойства симметрии и др. Каждое электронное состояние описывается, таким образом, своей волновой функцией, которой, в конечном счете, определяются физические, а в какой-то степени и химические свойства молекулы в данном электронном состоянии.

Различным электронным состояниям обычно соответствует, например, различные равновесные ядерные конфигурации молекулы. Так, если в основном электронном состоянии молекула эти-

лена $\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$ — плоская, а молекула ацетилена $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ —

линейная, то в возбужденном состоянии у первой молекулы группы $-\text{CH}_2$ оказываются во взаимно перпендикулярных плоскостях, а вторая становится нелинейной. Кроме того, длина связи $\text{C}-\text{C}$ ацетилена в основном состоянии составляет $r_{\text{CC}} = 1,208 \cdot 10^{-1}$ нм, а в первом возбужденном — $r_{\text{CC}} = 1,388 \cdot 10^{-1}$ нм.

Как уже отмечалось, каждому электронному состоянию молекулы соответствуют не только своя функция потенциальной энергии и набор колебательно-вращательных состояний, но и свой набор практически всех молекулярных постоянных и характеристик. Это распространяется и на собственный дипольный момент, который может измениться даже в несколько раз, и поляризуемость, и магнитные свойства, и константы некоторых используемых химиками корреляционных соотношений, и т. д.

Электронное состояние может быть невырожденным или вырожденным, если одному значению энергии E_e соответствуют одна или несколько разных электронных волновых функций Ψ_e , а степень вырождения состояния равна числу таких функций. Следует отметить, что вырожденные электронные (как и колебательные) состояния встречаются только у молекул средней и высшей симме-

три, т. е. имеющих одну или несколько осей симметрии порядка выше второго.

На энергию электронного состояния оказывает влияние суммарный спин электронов, и состояние характеризуется мультиплетностью. Результирующий электронный спин представляет векторную сумму собственных моментов количества движения электронов:

$$S = \sum_i s_i, \quad (13.4)$$

а спиновое квантовое число S может быть или равным 0, или принимать полуцелочисленные и целочисленные значения.

Спин-орбитальное взаимодействие, т. е. связь спина с орбитальным моментом количества движения электронов, может приводить к расщеплению электронного состояния на $2S + 1$ компонентов. Эта величина и есть мультиплетность состояния. При $S = 0$ мультиплетность равна 1 и состояние называют *синглетом*, при $S = 1$ (мультиплетность равна 3) состояние называется *триплетом* и т. д.

Как и для атомных состояний, электронное состояние молекулы может быть охарактеризовано средним временем жизни τ_n , представляющим среднюю продолжительность нахождения молекулы в данном n -ном состоянии. Эта величина обратна полной вероятности спонтанного испускания A_n или вероятности перехода из данного электронного состояния на более низкие уровни:

$$\tau_n = \frac{1}{A_n} = \frac{1}{\sum_m A_{nm}}. \quad (13.5)$$

Для основного электронного состояния $\tau_0 = \infty$, для долгоживущих (метастабильных) состояний порядок $\tau_n > 10^{-6}$ с, а для короткоживущих состояний, когда наблюдаются интенсивные электрические дипольные переходы, τ_n имеет порядок 10^{-7} – 10^{-9} с.

13.2. Номенклатура и символика электронных состояний

Электронные состояния классифицируются по свойствам электронных волновых функций. Прежде всего необходимо рассмотреть учет свойств симметрии (см. разд. 9.1). Симметрия ядерной конфигурации определяет симметрию всей молекулы в целом, т. е. и

симметрию распределения электронной плотности. У симметричных молекул (или приближенно симметричных), т. е. принадлежащих к какой-либо точечной группе симметрии, исключая тригональную (C_3), при классификации электронных состояний и выводе правил отбора для переходов между ними нет необходимости находить сами волновые функции, а важно определить только их свойства симметрии. Электронная волновая функция (как и колебательная) может принадлежать только к одному из типов симметрии точечной группы, к которой относится молекула. Таким образом, и электронным состояниям приписываются соответствующие типы симметрии с использованием для их обозначения принятых символов: A, B, E, F и т. д. (см. табл. 9.1).

При характеристике электронных состояний, как уже отмечалось, необходимо рассмотрение орбитального и спинового моментов количества движения электронов. В общем случае квадрат модуля суммарного орбитального момента выражается формулой

$$L^2 = \hbar^2 L(L + 1), \quad (13.6)$$

где L — квантовое число, принимающее значения $0, 1, 2, 3, \dots$, а сам вектор L представляют как векторную сумму орбитальных моментов отдельных электронов: $\sum_i l_i$; $\hbar = h/2\pi$.

Если все электроны в молекуле спарены, то $L = 0$; орбитальные моменты неспаренных электронов могут быть различны и соответственно различен их вклад в суммарный момент. В зависимости от этого вклада для электронов условно приняты следующие обозначения:

L	0	1	2	...
Состояние	σ	π	δ	...

При наличии какого-то выделенного направления (высшей оси симметрии, вектора напряженности поля и т. д.) важна проекция момента количества движения на это направление:

$$L_z = \hbar M_L, \quad (13.7)$$

где M_L — квантовое число, которое может иметь значения $-L, -L + 1, \dots, 0, \dots, L - 2, L - 1, L$ (всего $2L + 1$ значений M_L).

У молекул с осью симметрии бесконечного порядка C_{∞} , т. е. у двухатомных и линейных многоатомных молекул, относящихся к точечным группам $C_{\infty v}$ и $D_{\infty h}$, в основу классификации электронных состояний положен модуль проекции суммарного орбитального момента количества движения электронов на ось молекулы:

$|M_L| = \Lambda$, так как энергия состояния зависит именно от этой величины. Электронные состояния молекулы обозначаются в соответствии со значениями Λ следующими символами:

Λ	0,	1,	2,	3,	...
Символ	Σ ,	Π ,	Δ ,	Φ ,	...

Очевидно, что все состояния, кроме Σ , вырождены, так как одно значение Λ отвечает двум $(\pm)M_L$.

Спиновый момент количества движения, представляющий векторную сумму электронных спинов (13.4), также характеризуется квадратом модуля

$$S^2 = \hbar^2 S(S+1) \quad (13.8)$$

(квантовое число $S = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \frac{5}{2}, \dots$) и проекцией на выделенное направление

$$S_z = \hbar M_S \quad (13.9)$$

(квантовое число $M_S = -S, -S+1, \dots, S-2, S-1, S$).

При осевой симметрии молекулы для классификации важна проекция S_z , для которой принято обозначение Σ_m (оно эквивалентно S_z по уравнению (13.9) и его не надо путать с обозначением состояния Σ при $\Lambda = 0$), принимающая $(2S+1)$ значений.

Расщепление уровней энергии в зависимости от спина происходит под влиянием магнитного поля. В невырожденном состоянии орбитальное движение электронов не создает магнитного поля и энергия от спина не зависит. При вырожденных состояниях (Π, Δ, \dots) в молекуле имеется внутреннее магнитное поле, пропорциональное $\Lambda \neq 0$. Тогда для характеристики электронного состояния линейной молекулы рассматривают полный момент количества движения:

$$\Omega = \Lambda + \Sigma_m.$$

При заданных значениях Λ и S полный момент, как и проекция Σ_m , принимает $(2S+1)$ значений. Это и характеризует число компонент, на которые расщепляется электронное состояние в зависимости от спина, т. е. мультиплетность, которая указывается верхним индексом перед символом состояния; значение полного момента Ω может быть указано справа от символа нижним индексом: ${}^{2S+1}\Delta_\Omega$. Например, при $\Lambda = 1$ и спиновом квантовом числе $S = 1/2$, т. е. значениях проекции $\Sigma_m = +1/2$ и $-1/2$, возможны два состояния: ${}^2\Pi_{3/2}$ и ${}^2\Pi_{1/2}$.

При символах состояний дополнительными индексами может быть характеризовано также отношение волновой функции к операциям симметрии. Так, например, если при отражении в плоскости симметрии, проходящей через ось молекулы, функция Ψ , не меняет знак, то ставится верхний индекс плюс (Σ^+), если меняет знак, то — минус (Σ^-); если при инверсии в центре симметрии (точечная группа $D_{\infty h}$) Ψ , не меняет знак, то ставится нижний индекс g (например, Σ_g); если меняет знак, то используют индекс u (Σ_u), откуда и следуют обозначения типов симметрии, использованные на рис. 9.2 и в табл. 9.2. Буквы X, A, B, C, \dots , показывающие относительное расположение (последовательность по шкале энергии) электронных состояний, ставится слева, например $X^1\Sigma^+, A^3\Sigma^-, B^3\Pi$ и т. п.

Номенклатура электронных состояний многоатомных молекул носит или эмпирический характер, или следует из рассмотрения свойств симметрии электронных волновых функций с использованием теории групп.

Если молекула принадлежит к некоторой точечной группе симметрии, то ее электронные состояния классифицируются по типам симметрии данной точечной группы и обозначаются соответствующими символами с указанием мультиплетности. Относительное расположение состояний показывают теми же буквами: X, A, B , но, чтобы не путать с символами типов симметрии, над ними ставится волнистая линия (тильда), например $\tilde{X}^{-1}A_g, \tilde{A}^1B_u, \tilde{A}^1A_2, \tilde{B}^0B_1$ и т. п.

При рассмотрении электронной волновой функции молекулы для многих целей оказывается достаточным так называемое одноэлектронное приближение, результатами использования которого будем ограничиваться, тем более, что усложненные модели, как показано, не имеют основных качественных выводов, в частности, касающихся свойств симметрии. Электронная волновая функция, зависящая, как уже упоминалось, от пространственных и спиновых координат, приближенно может быть представлена как произведение одноэлектронных функций — молекулярных орбиталей (МО) или спин-орбиталей:

$$\Psi_s = \prod_i \varphi_i(q_i, \sigma_i) \quad (13.10)$$

где q_i — совокупность пространственных координат; σ_i — спиновые координаты.

В свою очередь МО приближенно записывают в виде линейной комбинации каких-то функций χ_p :

$$\varphi_i = \sum_p c_{ip} \chi_p \quad (13.11)$$

Чаще всего в качестве этих функций принимают атомные функции или орбитали АО (метод МО ЛКАО). Обычно этим функциям χ_p приписывают свойства локальности, т. е. считают, что каждая из них определена, в основном, в пределах какой-то одной части многоатомной молекулы. В связи с возможностью больших различий в значениях коэффициентов c_{ip} можно в определенном приближении рассматривать МО как локализованные на одном атоме или группе атомов. Для построения МО, приближенно относимой, например, к какой-то химической связи, т. е. централизованной на двух ядрах химически связанных атомов, как в двухатомных молекулах, требуется, чтобы обе функции, из которых она строится (АО), имели одну и ту же симметрию относительно межъядерной оси и отвечали мало различающимся энергиям. Главным условием является то, что всякая возможная МО должна преобразовываться в соответствии с неприводимыми представлениями точечной группы симметрии, к которой относится молекула.

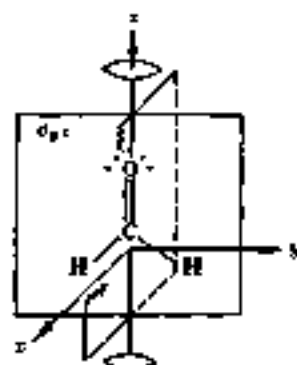
Типы симметрии АО и МО обозначают строчными буквами: a_1 , b_2 , e и т. п. Различают также связывающие орбитали σ (сигма) и π (пи) с объединением атомов (символика Каша) и антисвязывающие или разрыхляющие орбитали σ^* и π^* с разъединением атомов (в простейшем случае, по аналогии с s и p АО, первая должна быть симметрична относительно оси и плоскости, в которой она лежит, а вторая — антисимметрична). Не участвующие в образовании химических связей электроны неподеленных пар образуют несвязывающие орбитали n .

Поясним построение и символика МО на примере молекулы формальдегида H_2CO , которая относится в точечной группе C_{2v} (см. табл. 9.1). Систему координат ориентируем относительно молекулы, как показано на рис. 13.3. Базисные АО, из которых могут быть построены МО, преобразуются при выполнении операций симметрии, как указано в табл. 13.1 (предполагается, что s -орбитали обладают сферической симметрией, а p -орбитали имеют в начале координат узловую точку, где меняют знак, имея вид объемной восьмерки).

1) Физические методы исследования в химии

Таблица 13.1. Симметрии АО для валентных электронов формальдегида

C_{2v}	I	C_2	σ_1	σ_2	Тип	C_{2v}	I	C_2	σ_1	σ_2	Тип
$2H(1s)$	2	0	0	2	$a_1 + b_2$	$O(2s)$	1	1	1	1	a_1
$C(2s)$	1	1	1	1	a_1	$O(2p_x)$	1	-1	1	-1	b_2
$C(2p_x)$	1	-1	1	-1	b_1	$O(2p_y)$	1	-1	-1	1	b_2
$C(2p_y)$	1	1	-1	1	b_2	$O(2p_z)$	1	1	1	1	a_1
$C(2p_z)$	1	1	1	1	a_1						

Рис. 13.3. Система координат и элементы симметрии молекулы формальдегида (плоскость симметрии σ_v показана неполностью)

На рис. 13.4 показаны относительные расположения уровней энергии¹⁾, составляемых молекулярными орбиталями формальдегида, т.е. симметрии и приближительное объемное представление МО, относящихся, в основном, к карбонильной группе $C=O$. Самыми низкими являются три связывающие σ -орбитали, а самыми высокими три антисвязывающие σ -орбитали. Имеются также связывающая и антисвязывающая π -орбитали, а также две несвязывающие π -орбитали неподеленных пар электронов атома O . Надо отметить, что три орбитали одного типа симметрии a_1 только условно могут быть отнесены, как указано на рис. 13.4, так как являются смешанными.

У молекулы в основном электронном состоянии все связывающие и несвязывающие орбитали заполнены, т.е. каждой из них отвечают два электрона. Из всех заполненных орбиталей высшей оказывается несвязывающая π -орбиталь симметрии b_2 .

¹⁾Как и в случае с тем расположением АО, энергия связи электронов в молекулах увеличивается по МО сверху вниз.

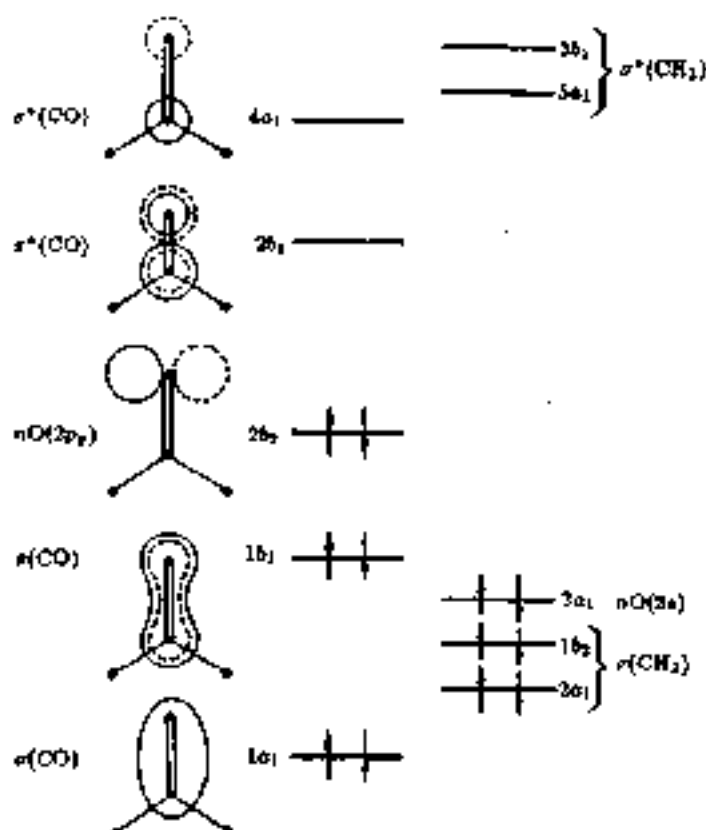


Рис. 13.4. Схема относительного расположения МО формальдегида по симметриям:

цифрами указаны порядковые номера уровней данного типа симметрии; на схематических изображениях МО сплошные и пунктирные контуры отвечают разным знакам волновой функции, а больший и меньший размеры контуры — объемам над и под плоскостью рисунка (уз).

Если полная электронная волновая функция представлена как произведение функций МО (13.10) и известна симметрия всех МО, то можно определять, к какому типу симметрии относится она сама, а следовательно, и описать электронное состояние. Для этого образуют так называемое прямое произведение, т. е. перемножают характеры неприводимых представлений (каждой операции симме-

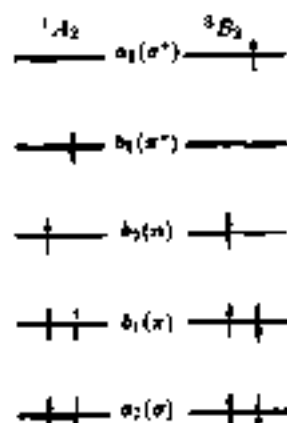


Рис. 13.5. Некоторые примеры заполнения МО (карбонильной группы) при электроном возбуждении, симметрия волновой функции и обозначение соответствующих электронных состояний

три) соответствующих типов симметрии (строк) таблицы характеров (см. табл. 9.1). Рассматривая полученный ряд значений как строку характеров представленной данной точечной группы, однозначно определяют тип симметрии прямого произведения.

При заполнении МО электронами со спаренными спинами (синглетные волновые функции взаимно ортогональны) электронное состояние будет характеризоваться суммарным спином $S = 0$, т. е. будет синглетным, а соответствующая ему волновая функция будет относиться к полностью симметричному типу. В случае формальдегида для волновой функции основного состояния можно записать прямое произведение (ограничиваясь орбиталями карбонильной группы).

$$\Psi_0 = a_1^2 \times b_1^2 \times b_2^2 \dots = A_1,$$

т. е. это состояние имеет символ A_1 . Здесь a_1^2 , b_1^2 и т. д. — уже прямые произведения вида $a_1 \times a_1$, или, например:

I	C_2	σ_v	σ_v
$b_1 \times b_1 = (+1) \times (+1) = +1$	$(-1) \times (-1) = +1$	$(+1) \times (+1) = +1$	$(-1) \times (-1) = +1 = a_1$

и т. д., что и приводит к конечному A_1 .

Рассмотрим два возбужденных электронных состояния, схематично показанных на рис. 13.5. Для одного из них волновая функция может быть представлена прямым произведением:

$$\Psi_A = a_1^2 \times b_1^2 \times b_2 \times b_1 = A_2,$$

а состояние может быть обозначено как 1A_1 ; для другого

$$\Psi_B = a_1^2 \times b_1^2 \times b_2 \times a_1 = B_2$$

состояние характеризуется двумя электронами с параллельными спинами (суммарный спин $S = 1$) и обозначается 3B_2 (триплетное).

Таблица 13.2. Прямые произведения типов симметрии точечной группы C_{2v}

C_{2v}	A_1	A_2	B_1	B_2
A_1	A_1	A_2	B_1	B_2
A_2	A_2	A_1	B_2	B_1
B_1	B_1	B_2	A_1	A_2
B_2	B_2	B_1	A_2	A_1

Прямые произведения функций нужны не только для классификации электронных состояний, но и для вывода правила отбора переходов между ними, и для решения ряда других задач, в частности, задач квантовой химии. На практике удобно пользоваться составленными для точечных групп симметрии таблицами умножения вида табл. 13.2 (квадрат Кэли).

13.3. Классификация электронных переходов, их относительное положение

Происхождение любых молекулярных спектров — вращательных, колебательных, электронных — с точки зрения квантовой механики в принципе объясняется на основе рассмотрения переходов молекул между соответствующими энергетическими состояниями. Правила отбора и интенсивность переходов связаны с их вероятностью, которая определяется квадратом момента перехода $|M|^2$, а

$$M = \int \Psi' \hat{\mu} \Psi'' d\tau, \quad (13.12)$$

где Ψ' и Ψ'' — волновые функции верхнего и нижнего состояний, $\hat{\mu}$ — оператор электрического момента; $d\tau$ — элемент фазового пространства.

При всей общности такого подхода в каждом методе молекулярной спектроскопии существуют своя специфика описания спектров, а также классификация переходов и принятая терминология.

Исторически первой при описании электронных спектров поглощения возникла концепция хромофоров и аукохромоф, связанная с экспериментальными исследованиями спектров в доступном для обычных серийных спектрофотометров диапазоне длин волн УФ и видимой области. Многочисленные данные показали, что для определенных рядов соединений, содержащих одни и те же структурные фрагменты, в указанной области наблюдаются характерные полосы поглощения. Такие фрагменты, т. е. группировки атомов с сохраняющимися для ряда молекул электронным спектром, и были названы хромофорами.

К хромофорам относятся, например, различные группы, содержащие изолированные и сопряженные кратные связи, радикалы и атомы с неподеленными электронными парами, ароматические циклы и т. д. Иногда различают так называемые *K*-хромофоры (от нем. konjugiert — сопряженный) и *R*-хромофоры (от нем. radical — радикал), а также хромофоры ароматического типа, дающие характерное бензольное поглощение. Полосы поглощения приписывали различным хромофорам и соответственно различали *K*-полосы — относительно более длинноволновые и наиболее интенсивные ($\epsilon \geq 10\,000$), *R*-полосы — относительно коротковолновые и слабые ($\epsilon \leq 100$) и *B*-полосы — имеющие промежуточное положение и интенсивность ($\epsilon = 250\text{--}3000$).

Аукохромами были названы группировки атомов, присоединение которых к хромофорной системе ведет к смещению характерной для хромофора полосы поглощения в сторону больших длин волн. В качестве примеров могут быть названы гидроксильная OH и аминно NH₂ группы, алкильные радикалы, галогены и т. д. Различия между аукохромами и хромофорами чисто условно и даже искусственно. Аукохромы сами могут поглощать при относительно более коротких длинах волн, т. е. выступать в роли хромофоров (например, *R*-типа).

Речь идет о приблизительно одинаковом положении и интенсивности полос поглощения, характерных для данного хромофора. Так, например, для карбонильного хромофора ($>C=O$) система «уровней» (MO) будет всегда похожа, т. е. включает σ -, π -, n -, π^* - и σ^* -орбитали, аналогично тому, как это было рассмотрено для молекул формальдегида (см. рис. 13.4 и 13.5), но никогда не будет совпадать точно у молекул разных соединений.

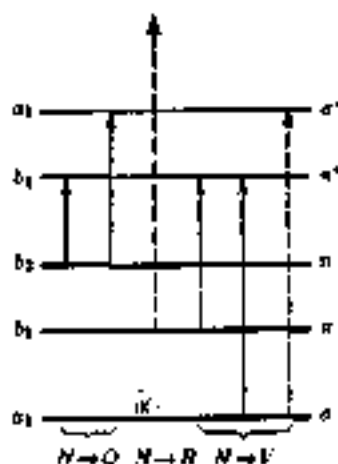


Рис. 13.6. Типы электронных переходов для карбонильного хромофора

Р. С. Малликен ввел представление о классах электронных переходов внутри валентной оболочки, названных $N \rightarrow V$ и $N \rightarrow Q$ в отличие от рибберговских переходов $N \rightarrow R$ с электронным возбуждением до более высокой оболочки (символ N везде соответствует «нормальному», т. е. основному электронному состоянию). К классу $N \rightarrow V$ относятся переходы между связывающими и разрыхляющими (всплесывающими) орбиталями, т. е. типов $\pi \rightarrow \pi^*$, $\sigma \rightarrow \pi^*$, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ и т. п. При нескольких возбужденных V -состояниях соответствующие переходы индексируются порядковыми номерами этих состояний: $N \rightarrow V_1$, $N \rightarrow V_2$ и т. д. Эти переходы дают полосы поглощения средней и высокой интенсивности в относительно коротковолновой области, хотя переходы $N \rightarrow R$ еще больше смещены в область коротких длин волн (так называемую вакуумную УФ область) и обычно более интенсивны.

В класс $N \rightarrow Q$ входят переходы с несвязывающих орбиталей на разрыхляющие орбитали, т. е. типов $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ и т. п. Обычно этим переходам соответствуют слабые полосы в относительно более длинноволновой области. Как правило, переходы $N \rightarrow Q$ поляризованы перпендикулярно направлению связи хромофора (его оси) в отличие от переходов $N \rightarrow V$, поляризованных обычно параллельно.

На рис. 13.6 показаны различные типы переходов на примере карбонильного хромофора, а на рис. 13.7 — относительные распо-

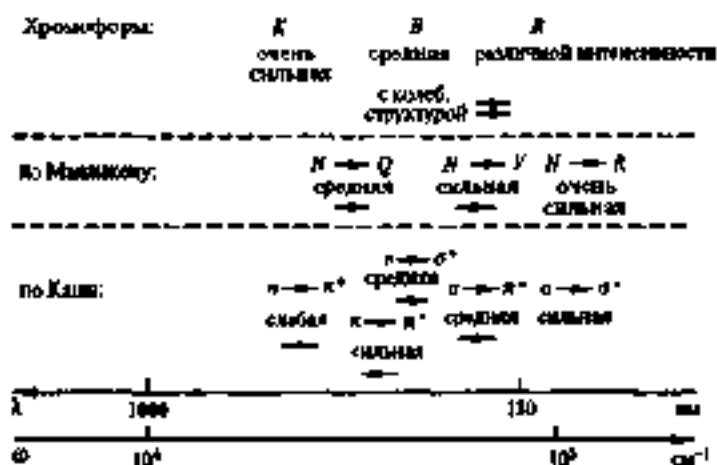
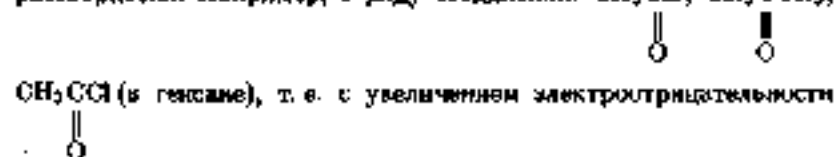


Рис. 13.7. Относительное расположение и другие характеристики полос переходов различных типов:

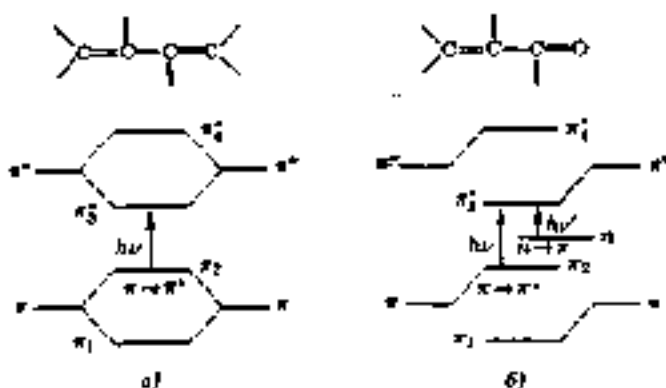
стрелки под символами переходов указывают сдвиг (синий \rightarrow или красный \leftarrow) при увеличении доли растворителя или замещающей группы в окружении хромофора.

жение, относительные интенсивности и сдвиг при увеличении полярности растворителя или замещающей группы в окружении хромофора для полос поглощения разного типа. Легко видеть, что наименьшему изменению энергии соответствует переход $n \rightarrow \pi^*$ типа $N \rightarrow Q$.

Относительная к этому переходу слабая полоса ($\epsilon \sim 20$) в области 270–300 нм характерна для всех алифатических альдегидов и кетонов. Положение этой полосы меняется в зависимости как от внутримолекулярного окружения карбонильной группы, так и от растворителя. Например, в ряду соединений:



заместителя, наблюдается сдвиг полосы в сторону меньших длин волн — синий, или гипсохромный, сдвиг, а именно: $\lambda_{\text{макс}} = 293,4; 279,0; 235,0$ нм, и некоторое повышение интенсивности — гипсо-

Рис. 13.8. Схема π -электронных уровней:

а — сопряженного диена; б — α,β -ненасыщенного карбонильного соединения с включенным π -орбиталем

зромающий эффект: $\epsilon_{\text{max}} = 11,8; 14,8; 53,0$. Для длинноволнового смещения приняты гермий, или бромформ, или дихлорметан, сдвиг в для понижения интенсивности — гипохромный эффект.

Влияние растворителя можно проиллюстрировать на примере ацетона CH_3COCH_3 : λ_{max} (нм) полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода меняется от 279 в гексане до 277 в хлороформе, 272 в этаноле, 270 в метаноле и 264,5 в воде, т. е. с увеличением полярности растворителя здесь опять-таки наблюдается гипохромный сдвиг. Это объясняют стабилизирующей перемещенной электронной парой, т. е. понижением π -орбитали в основном электронном состоянии из-за сольватации или, в частности, при образовании водородной связи с молекулами растворителя. Чем сильнее такое межмолекулярное взаимодействие, тем больше разность энергий ΔE состояний и выше частота перехода с π -орбитали на разрыхляющую орбиталь; рассмотренные эффекты характерны и для других переходов $N \rightarrow Q$, т. е. переходов типа $\pi \rightarrow \sigma^*$ и т. д.

Для систем сопряженных кратных связей (K -хромороны), как отмечалось, наблюдается повышение интенсивности и смещение поглощения в сторону больших длин волн; эти батохромный и гиперхромный эффекты тем больше, чем длиннее цепь сопряжения, т. е. чем большее число кратных связей участвует в сопряжении. Это объясняют сближением связывающих (π) и разрыхляющих (π^*) ор-

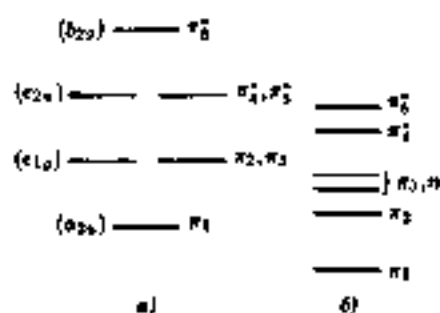


Рис. 13.9. Сравнение системы уровней бензола (а) и пиридина (б) в π -электронном приближении:

символы π и π^* указывают лишь тип орбитали, но не орбитальную симметрию

биталей, когда частота переходов $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$ понижается по схеме, показанной на рис. 13.8. Иногда описание указанных эффектов дают в терминах делокализации электронов в сопряженных системах.

Весьма характерны по виду полосы бензольного поглощения (*B*-полосы). В π -электронном приближении орбитальная схема бензола представлена на рис. 13.9,а. Для ароматического цикла пиридина с гетероатомом азота, имеющим неподеленную электронную пару в системе уровней, представленной на рис. 13.9,б, прибавляется несвязывающая (*n*) орбиталь, а все π -орбитали невырождены и энергия уровней меняется. Казалось бы, можно ожидать очень большого отличия спектра пиридина в области *B*-полосы (~ 250 нм) от спектра бензола, однако полосы поглощения у обеих молекул оказываются очень похожи (рис. 13.10). По-видимому, у пиридина интенсивная полоса перехода $\pi_3 \rightarrow \pi^*_1$ перекрывает слабую полосу перехода $n \rightarrow \pi^*_1$, так как уровни π_3 и n почти вырождены.

B-полоса обычно имеет хорошо выраженную колебательную структуру, как это видно на рис. 13.10. В принципе любые электронные переходы сопровождаются изменением не только электронного, но и колебательного состояний молекулы, т. е. являются электронно-колебательными, и называются *вибранными* переходами, как и соответствующие им полосы называются *вибранными* полосами.

Проявление колебательной структуры в электронных спектрах многоатомных молекул сильно зависит от агрегатного состояния вещества. Для детального вибранный анализа спектра требуется обычно последовать веществу в газовой фазе (в парах) при достаточно хорошем разрешении. Колебательная структура становится



Рис. 13.10. Спектры поглощения (B -полосы):

1 — бензол (в циклогексане); 2 — нафталин (в спирте)

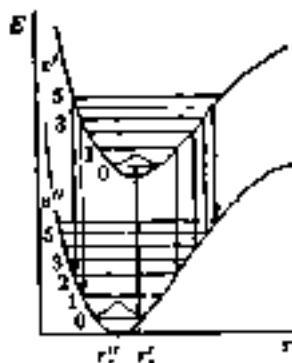


Рис. 13.11. Схема наиболее вероятных вибронных переходов на примере двухэлектронной молекулы, иллюстрирующая принцип Франка — Кондона:

при электронном переходе $r = r_{\text{элект}}$ и $r \neq r_{\text{элект}}$ или $r_{\text{элект}}$

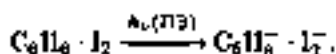
четче и лучше разрешается также при низких температурах (жидкого азота и, что лучше, жидкого гелия), а также в неполярных растворителях.

Переход между уровнями нулевой колебательной энергии основного электронного состояния (все колебательные квантовые числа $v_k' = 0$) и возбужденного электронного состояния (все $v_k'' = 0$) называется «ноль — ноль» (0-0)-переходом и является чисто электронным переходом. Ему соответствует в спектре поглощения 0-0-полоса, имеющая наименьшую частоту. Вибронные переходы включают изменение квантовых чисел v_k . Если нормальные колебания многоатомной молекулы или фундаментальные частоты переходов пронумерованы, как и квантовые числа v_k (индекс k меняется от 1 до $3N - 6$ или до $3N - 5$ для линейной N -атомной молекулы), то вибронный переход обозначается следующим образом: $k v_k' v_k''$. После замены цифрами получим, например, 1_0^0 (переход с нулевого колебательного уровня, $v_1 = 0$ основного, электронного состояния на первый возбужденный колебательный уровень, $v_1' = 1$, возбужденного электронного состояния, для колебания $k = 1$); аналогично расшифровываются символы: 1_0^1 , 1_0^2 , 8_1^1 , 13_1^1 и т. п.

Поскольку частота электронного перехода гораздо выше колебательных частот, то, в соответствии с принципом Франка — Кондона, выше относительная интенсивность тех полос, которые соответствуют переходам без изменения геометрии молекул, являющимся наиболее вероятными. Наиболее вероятная геометрия расположения ядер в первоначеской конфигурации и не при $v_0 = 0$ соответствует поворотным точкам, т. е. точкам пересечения колебательного уровня с потенциальной поверхностью. На рис. 13.11 вероятные вибронные переходы схематично показаны вертикальными стрелками.

В электронной спектроскопии выделяют особые так называемые переходы с переносом заряда (ПЗ). К таковым относится любой переход электрона с орбитали, локализованной в одной части молекулы, на орбиталь, локализованную в другой части. Как и в других случаях, орбиталь, с которой удаляется электрон, называют донорной, а орбиталь, на которую переходит электрон, — акцепторной. Различают переходы с внутримолекулярным переносом заряда (ВПЗ) и переходы в комплексах с переносом заряда (КПЗ). В качестве переходов первого типа (ВПЗ) рассматривают, например, перенос заряда с амногруппы на разрывающую МО кольца в ароматических аминах. Такой переход обозначают (по Каша) $i \rightarrow a^*$, где i — орбиталь неподеленной пары электронов атома азота, а a^* — разрывающая π -орбиталь кольца. ВПЗ наблюдается в таких молекулярных ионах, как ClO_4^- , SO_4^{2-} , MnO_4^- , CrO_4^{2-} и др. Электрон с несвязывающей орбитали кислорода (или связывающей π -орбитали) может переходить на орбитали, например, Mn или Cr с восстановленным металлом в возбужденном электронном состоянии.

В КПЗ две обычные в классическом понимании химические частицы или молекулы образуют как бы одно целое, т. е. комплекс или новую частицу, в которой происходит переход электрона с орбитали одной из взаимодействующих молекул на орбиталь другой. Например, в комплексе бензол-иод переход с ПЗ можно представить следующим образом:



В комплексах пиридина с металлами или в солях N -алкилпиридина $\text{C}_5\text{H}_5\text{NCH}_3$ с галогенами также наблюдаются переходы с ПЗ соответственно от металла на π^* -орбиталь пиридина или с несвязывающей орбитали азота к галогену ($n \rightarrow \sigma^*$).

Переходы КФЗ характерны, например, для октаэдрических комплексов переходных металлов типа ML_n (M — металл, L — лиганд). Электрон с заполненной d -орбитали (или π -орбитали) лиганда может перейти на свободную d -орбиталь металла ($L \rightarrow M$)-переход КФЗ, высокочастотный). Для некоторых лигандов возможны переходы КФЗ типа $M \rightarrow L$, а самыми низкочастотными (обычно в видимой области) и маловитнесенными в таких комплексах являются так называемые $d-d$ -переходы между связывающими и разрыхляющими d -орбиталями металла.

Для полос соответствующих большинству переходов с ПЗ, характерна высокая интенсивность ($\epsilon \approx 10^4$).

13.4. Правила отбора и интенсивность переходов

Переходы между различными электронными состояниями могут сопровождаться спонтанным, т. е. самопроизвольным или вынужденным (при воздействии излучения) испусканием и всегда вынужденным поглощением электромагнитного излучения. Наиболее важными являются электрические дипольные переходы, сопровождающиеся изменением электрического дипольного момента. Интенсивность в спектрах испускания и поглощения связана с вероятностью соответствующих переходов. Число фотонов Z , испущенных или поглощенных за единицу времени, пропорционально числу молекул N на уровне, с которого совершается переход. При спонтанном испускании (переход с n -ного на m -тый уровень)

$$Z_{nm}^{\text{спонт}} = A_{nm} N_n,$$

где A_{nm} — вероятность такого испускания (т. е. число фотонов на одну возбужденную молекулу) или так называемый коэффициент Эйнштейна для спонтанного испускания. Предполагается, что элементарный процесс испускания фотона осуществляется мгновенно и независимо от других процессов такого же типа. При вынужденном испускании или поглощении

$$\begin{aligned} Z_{nm}^{\text{спонт}} &= B_{nm} \rho(\nu) N_n, \\ Z_{mn}^{\text{погл}} &= B_{mn} \rho(\nu) N_m, \end{aligned}$$

где B_{nm} и B_{mn} — коэффициенты Эйнштейна для вынужденного испускания и поглощения, представляющие вероятность на одну

молекулу (в состоянии соответственно n и m) и на единицу плотности излучения $\rho(\nu)$.

Связь между коэффициентами A_{nm} , B_{nm} , B_{mn} строго может быть получена в рамках квантовой электродинамики или, что проще, из рассмотрения термодинамического равновесия вещества и излучения, когда число фотонов Z_{nm} , испускаемых единицей объема в единицу времени, равно числу поглощаемых фотонов Z_{mn} (излучение черного тела):

$$Z_{nm} = Z_{nm}^{\text{спонт}} + Z_{nm}^{\text{ст}} = Z_{mn},$$

или после подстановки выражений для Z

$$[A_{nm} + B_{nm}\rho(\nu)]N_n = B_{mn}\rho(\nu)N_m.$$

Тогда

$$\frac{N_n}{N_m} = \frac{B_{mn}\rho(\nu)}{A_{nm} + B_{nm}\rho(\nu)},$$

но в соответствии с законом распределения Больцмана

$$\frac{N_n}{N_m} = \frac{g_n \exp(-E_n/kT)}{g_m \exp(-E_m/kT)} = \frac{g_n}{g_m} \exp(-h\nu_{nm}/kT),$$

где g_n и g_m — степени вырождения уровней E_n и E_m . Из сравнения этих двух выражений имеем

$$\rho(\nu) = \frac{A_{nm}}{(g_n/g_m)B_{mn} \exp(h\nu_{nm}/kT) - B_{nm}}.$$

Плотность излучения абсолютно черного тела определяется по формуле Планка:

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} [\exp(h\nu/kT) - 1]^{-1}$$

и при $T \rightarrow \infty$ $\rho(\nu) \rightarrow \infty$, т.е. $g_m B_{mn} = g_n B_{nm}$. Окончательно получим¹⁾

$$A_{nm} = 8\pi h \frac{\nu_{nm}^3}{c^3} \cdot \frac{g_m}{g_n} B_{mn} = 8\pi h \frac{\nu_{nm}^3}{c^3} B_{nm}.$$

¹⁾ Есть два способа определения коэффициентов Эйнштейна, и если использовать не плотность излучения, а удельную интенсивность, то получаются другие соотношения между A_{nm} и B_{nm} , а также силой осциллятора f_{nm} , рассмотренной ниже.

Коэффициент A_{nm} , согласно уравнению (13.5), имеет размерность, обратную времени, а коэффициенты B_{nm} и B_{mn} выражаются в $\text{Дж}^{-1} \cdot \text{с}^{-2} \cdot \text{м}^2$.

Вероятность электронного перехода пропорциональна квадрату момента перехода и, в частности, показано, что коэффициент Эйнштейна для поглощения (как и для вынужденного испускания B_{nm}) связан с ним следующим образом:

$$B_{nm} = \frac{8\pi^3}{3\hbar^3} |M^{nm}|^2. \quad (13.13)$$

Матричный элемент момента перехода (13.12) конкретно из состояния n в состояние m является векторной величиной с компонентами M_x^{nm} , M_y^{nm} , M_z^{nm} , которые определяются интегралами вида

$$M_i^{nm} = \int \Psi_n^* \hat{\mu}_i \Psi_m d\tau, \quad (13.14)$$

и аналогично для M_y^{nm} и M_z^{nm} , где $\hat{\mu}_x$, $\hat{\mu}_y$, $\hat{\mu}_z$ — квантово-механические операторы компонентов (проекции) электрического дипольного момента; Ψ_n и Ψ_m — волновые функции n -ного и m -ного состояний.

При этом

$$|M^{nm}|^2 = |M_x^{nm}|^2 + |M_y^{nm}|^2 + |M_z^{nm}|^2. \quad (13.15)$$

Интенсивность поглощения (поглощенная энергия) равна

$$I_{nm}^{abs} = B_{nm} \rho(\nu) N_{01} \hbar \nu_{nm}, \quad (13.16)$$

где $\hbar \nu_{nm}$ — энергия поглощаемых фотонов.

Учитывая уравнения (13.13) — (13.15), I будет отлична от нуля, если хотя бы один из компонентов M_x^{nm} , M_y^{nm} , M_z^{nm} не равен нулю.

Интеграл вида (13.14) не обращается в нуль только в том случае, когда подынтегральное выражение полносимметрично, а для этого необходимо, чтобы прямое произведение типов симметрии $\Psi_n \times \Psi_m$ совпадало с типом симметрии $\hat{\mu}_i$ ($i = x, y, z$). Этим и определяются правила отбора для разрешенных по симметрии переходов.

Если известна связь экспериментально наблюдаемой интенсивности с вероятностью перехода, то можно решать обратную задачу, т. е. по измеренным в спектре интенсивностям определять вероятности переходов и, сопоставляя их с результатами теоретических оценок, относить полосы спектра по типам переходов.

В прикладной абсорбционной спектроскопии часто определяют молярный коэффициент экстинкции (для поглощения) в максимуме полосы поглощения $\epsilon_{\text{макс}}$, хотя более строгой мерой является интеграл от функции $\epsilon(\nu)$ по всей полосе или системе полос поглощения, называемый интегральным коэффициентом поглощения. Этот интеграл как раз и можно сравнивать с выражением интенсивности поглощения (13.16), т. е. для единичной плотности излучения $\rho(\nu)$

$$\int \epsilon(\nu) d\nu = I_{\text{макс}}^{\text{орг}} = B_{mn} N_m h\nu_{mn} = \frac{8\pi^2 \nu_{mn}}{3h} N_m |M^{mn}|^2. \quad (13.17)$$

Понимая квантовомеханическую вероятность перехода, в электронной спектроскопии также используют понятие осцилляторной силы перехода, или «силы осциллятора» f , основанное на простой классической модели осциллирующего заряда, который совершает затухающие колебания данной частоты. Связь силы осциллятора с вероятностью перехода выражается соотношением

$$f_{mn} = \frac{\pi h \nu_{mn}}{\pi e^2} B_{mn}, \quad (13.18)$$

где m — масса электрона и e — его заряд.

Учитывая выражение (13.17) и переходя к волновым числам, силу осциллятора можно определять непосредственно по интегральной интенсивности системы полос электронного перехода:

$$f_{mn} = \frac{\pi c^2}{\pi e^2 N} \int \epsilon(\omega) d\omega, \quad (13.19)$$

где N — число молекул в 1 см³ объема.

При введении поправки на влияние среды $(1,02 \cdot 10^{-1})^3$

$$f = 4,31 \cdot 10^{-9} \int \epsilon(\omega) d\omega, \quad (13.20)$$

где ω — волновое число.

Величина f безразмерна и обычно нормируется к единице, т. е. для полностью разрешенного перехода, для которого коэффициент поглощения $\epsilon = 10^5$ л · М⁻¹ · см⁻¹, $f = 1$.

Интенсивность электронных переходов, измераемая в абсорбционных спектрах, меняется в пределах десяти порядков, т. е. $\epsilon = 0,1$

¹⁾ Поправка найдена относительно газа при 0°С и атмосферном давлении, когда множитель перед интегралом равен $4,2 \cdot 10^{-9}$.

10^5 до 10^{-5} , а f — от 1 до 10^{-9} , и иногда для удобства пользуются их десятичными логарифмами ($\lg \epsilon$ — от 5 до -5 , $\lg f$ — от 0 до -9).

При электронно-колебательном переходе оператор электрического дипольного момента $\hat{\mu}$ в выражении (13.12) можно разделить на две составляющие, одна из которых зависит только от ядерных координат ($\hat{\mu}_n$), а другая — только от электронных ($\hat{\mu}_e$). Если представить также волновые функции как произведения электронной и колебательной $\Psi = \Psi_e \Psi_v$, то уравнение (13.12) можно переписать в виде:

$$\begin{aligned} M &= \int \Psi_{e'v'}^* \Psi_{ev}^* (\hat{\mu}_n + \hat{\mu}_e) \Psi_{e''v''} \Psi_{e''v''}^* d\tau \\ &= \int \Psi_{e'v'}^* \Psi_{e''v''}^* \hat{\mu}_n \Psi_{e''v''} \Psi_{e''v''}^* d\tau + \int \Psi_{e'v'}^* \Psi_{e''v''}^* \hat{\mu}_e \Psi_{e''v''} \Psi_{e''v''}^* d\tau \\ &= \int \Psi_{e'v'}^* \Psi_{e''v''}^* d\tau_e \int \Psi_{e''v''}^* \hat{\mu}_n \Psi_{e''v''} d\tau_n + \int \Psi_{e'v'}^* \Psi_{e''v''}^* d\tau_n \int \Psi_{e''v''}^* \hat{\mu}_e \Psi_{e''v''} d\tau_e. \end{aligned} \quad (13.21)$$

Электронные волновые функции ортогональны, поэтому первое слагаемое последней суммы равно нулю. Первый интеграл второго слагаемого в последней сумме не равен нулю, так как колебательные волновые функции относятся к разным электронным состояниям и поэтому не должны быть ортогональны.

Электронную волновую функцию можно записать отдельно для пространственных Ψ_e и спиновых Ψ_s координат. Оператор $\hat{\mu}_e$ на спиновую составляющую не действует, и окончательно имеем следующее выражение момента перехода:

$$M = \int \Phi_{e'v'}^* \Phi_{e''v''}^* d\tau_n \int \Phi_{e''v''}^* \hat{\mu}_e \Phi_{e''v''} d\tau_e \int \Phi_{e'v'}^* \Phi_{e''v''} d\tau_s, \quad (13.22)$$

которое и определяет правила отбора электронно-колебательных переходов. Квадрат первого интеграла в выражении (13.22) называется *фактором Фрэнка — Кондона*, второго — *орбитальным фактором*, или моментом собственно электронного перехода, а третьего — *спиновым фактором*. Переход формально запрещен, если $|M^{nm}|^2$ стремится к нулю, и можно отдельно рассматривать в выражении (13.22) каждый интеграл, хотя это рассмотрение всегда приближенно, и получаемые правила отбора не являются поэтому совершенно строгими.

Как разрешенные прежде всего рассматриваются переходы, при которых происходит возбуждение не более чем одного электрона.

Относительно самым строгим при этом является правило отбора по спину, согласно которому разрешены переходы без изменения спинового квантового числа: $\Delta S = 0$, т. е. только между электронными состояниями одинаковой мультиплетности. При этом последний интеграл в выражении (13.22) не равен нулю.

Если переход запрещен спиновым правилом отбора ($\int \Psi_0' \Psi_0'' d\tau_0 = 0$), то интенсивность соответствующих полос мала и характеризуется значениями ϵ от 1 до 10^{-5} (л · М⁻¹ · см⁻¹), если даже первые два интеграла в выражении (13.22) отличны от нуля. Проведение этих слабых полос в спектре обусловлено так называемыми интеркомбинационными переходами между состояниями различной мультиплетности. Они возможны в результате спин-орбитальной связи, которая особенно сильна в молекулах с атомами тяжелых элементов. У комплексов тяжелых переходных металлов, например, коэффициент погашения для полос, «запрещенных по спину интеркомбинационных переходов», может даже иметь порядок величины $\epsilon \sim 10^2$.

Правило отбора по симметрии, называемое также орбитальным, определяется вторым интегралом в выражении (13.22). Оно аналогично правилу отбора для колебательных переходов, и к нему относится все, что изложено относительно матричного элемента перехода M^{nm} и его компонентов вида (13.14). Согласно этому правилу отбора электронный переход разрешен, если тройное прямое произведение типов симметрии $\Psi_0' \times \hat{\mu}_i \times \Psi_0''$ относится к полносимметричному типу точечной группы, которой принадлежит молекула. Как уже отмечалось, от нуля должен быть отличен интеграл вида (13.14) хотя бы для одной проекции $\hat{\mu}_i$ ($i = x, y, z$). Правило отбора для линейных молекул, например, требует $\Delta \Lambda = 0, \pm 1$; при этом возможны переходы: $+$ \longleftrightarrow $+$, $-$ \longleftrightarrow $-$, а для точечной группы $D_{\infty h}$ и g \longleftrightarrow g ; переходы $+$ \longleftrightarrow $-$, g \longleftrightarrow g , u \longleftrightarrow u — запрещены.

Рассмотрим электронные переходы из основного состояния молекулы формальдегида 1A_1 в возбужденные состояния, представленные на рис. 13.5, т. е. переходы ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_2$ и ${}^1A_1 \rightarrow {}^3B_2$. Первый из них запрещен орбитальным правилом отбора, так как прямое произведение типов симметрии электронных волновых функций $A_1 \times A_2 = A_2$ (см. табл. 13.2) не совпадает с типом симметрии ни одной из проекций $\hat{\mu}_i$ (см. табл. 9.1), т. е. тройное прямое произведение типов симметрии $\Psi_0' \times \hat{\mu}_i \times \Psi_0''$ не будет циклически симметричным.

Второй переход разрешен по симметрии, так как прямое произведение $A_1 \times B_2 = B_2$ совпадает с типом симметрии $\hat{\mu}_y$ и тройное прямое произведение $A_1 \times B_2 \times B_2 = A_1$ — полносимметрично. Но этот переход как синглет-триплетный запрещен по спину. Из одноэлектронных переходов, показанных на рис. 13.6 стрелками, все переходы разрешены по симметрии, кроме перехода $\pi \rightarrow \pi^*$ (${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_2$). В общем случае, из полносимметричного основного электронного состояния орбитальным правилом отбора разрешены переходы только в те электронные состояния, для которых тип симметрии волновой функции совпадает с типом симметрии хотя бы одной из проекций электрического дипольного момента.

Переходы, которые разрешены как спиновым, так и орбитальным правилами отбора, называются полностью разрешенными и дают наиболее интенсивные полосы поглощения, характеризуемые величинами $\epsilon \sim 10^3-10^5$. Интенсивность разрешенных по спину, но запрещенных по симметрии переходов лежит в пределах $\epsilon \sim 1-10^3$, т. е. все-таки достаточно высока, что обусловлено следующим. Пока рассмотрим правила отбора для чисто электронного ($0 \rightarrow 0$) перехода, когда Ψ_e^a и Ψ_e^b полносимметричны или, по крайней мере, если не обращать внимания на первый интеграл в уравнении (13.21), который отличен от нуля, когда прямое произведение типов симметрии $\Psi_e^a \times \Psi_e^b$ также полносимметрично.

Этим интегралом и определяется при разрешенном электронном переходе колебательная структура, т. е. между какими колебательными подуровнями двух электронных состояний переходы наиболее вероятны. Однако в общем случае колебательные волновые функции и прямое произведение их типов симметрии не обязательно должны быть полносимметричными, и для определения правила отбора vibронных переходов нужно рассматривать электронно-колебательное взаимодействие. Выражение (13.22) можно преобразовать к виду

$$M = \int \Psi_e^a \Psi_{v'}^a \mu_e \Psi_e^b \Psi_{v''}^b d\tau_{el} \int \Psi_e^a \Psi_e^b d\tau_e. \quad (13.23)$$

Первый интеграл будет не равен нулю, т. е. vibронный переход будет разрешен, если прямое произведение типов симметрии электронных и колебательных волновых функций и хотя бы одной из проекций $\hat{\mu}_i$ полносимметрично. При соответствующей симметрии колебательных волновых функций это возможно, даже когда электронный переход по симметрии запрещен, т. е. тройное прямое про-

Таблица 13.3. Шкала коэффициента поглощения и силы осциллятора для электронных переходов

Электрические дипольные переходы	$\lg \epsilon$	$\lg f$	
1. С переносом заряда; полностью разрешенные по спину (синглет-синглетные и др.) и по симметрии	5	0	↑
	4	-1	
	3	-2	
2. Разрешенные по спину, запрещенные по симметрии, возбужденные	2	-3	↑
	1	-4	
	0	-5	
3. Запрещенные по спину (синглет-триплетные и др.), интеркомбинационные (разрешенные и запрещенные по симметрии)	-1	-6	↑
	-2	-7	
	-3	-8	
	-4	-9	↑
	-5	-10	

Магнитные
дипольные
переходы

Электрические
квадрупольные
переходы

произведение типов симметрии $\Psi_i^* \times \hat{\mu}_z \times \Psi_j^*$ не полностью симметрично и в выражении (13.22) второй интеграл равен нулю. Если орбитальным правилом отбора переход запрещен, а так называемым *выбранным* правилом отбора разрешен, то он и соответствует по интенсивности указанному выше интервалу значений ϵ для разрешенных по спину и запрещенных по симметрии электронных переходов.

Когда электронный переход запрещен по спину и по симметрии, но наблюдается выбронный, то соответствующая полоса имеет очень малую интенсивность. К таким переходам относятся, в частности, *d-d*-переходы в комплексах переходных металлов симметрии O_d , коэффициент экстинкции которых $\epsilon \approx 5-25$. Например, все комплексы $Mn(II)$ — электронная конфигурация d^5 — при отсутствии электронно-колебательного взаимодействия должны быть бесцветны. В действительности же водный гексаагидрат $Mn(II)$ имеет слабо-розовую окраску из-за наличия полос поглощения выбронного перехода.

Для тетраэдрических (T_d) комплексов переходных металлов запрет *d-d*-переходов является менее жестким, и интенсивность соответствующих полос выше ($\epsilon \approx 10^2-10^3$).

Следует подчеркнуть, что здесь были рассмотрены только электрические дипольные переходы, а кроме них существуют также магнитные дипольные и электрические квадрупольные переходы. Если

момент перехода определяется оператором магнитного дипольного момента, то интенсивность на пять порядков ниже, а если оператор является электрической квадрупольный момент, то интенсивность на восемь порядков ниже, чем для полностью разрешенного электрического дипольного перехода. Учитывая, что для последних интенсивность меняется в пределах десяти порядков, нельзя полностью игнорировать возможность вклада указанных переходов, но только при рассмотрении запрещенных электрических дипольных переходов.

Необходимо также отметить, что под воздействием внешних электрических и магнитных полей, в частности, возникающих в результате межмолекулярных взаимодействий, возможны так называемые индуцированные переходы. Эти переходы дают, например, слабые полосы в спектрах жидкостей, которые не наблюдаются в парах, что связано с частичным снятием запрета по симметрии из-за искажения электронной оболочки молекул в конденсированной фазе.

Примерные интервалы значений коэффициента погашения и силы осциллятора для различных типов переходов указаны в табл. 13.3.

Применение электронных спектров

14.1. Структурно-спектральные корреляции

Для целей идентификации соединений и решения структурных проблем обычно используются характерные полосы поглощения электронных спектров в области ~ 180 – 8000 нм, которые только и приводятся в большинстве справочников и руководств по абсорбционной УФ-спектроскопии. Если в этой области вещество не поглощает, то его обычно называют прозрачным, хотя в далекой УФ-области оно может иметь свой спектр поглощения.

14.1.1. Органические соединения

В далекой УФ-области поглощают алканы, диалканы и очень многие другие предельные соединения, являющиеся прозрачными в основной исследуемой области спектра. Самыми коротковолновыми являются $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -переходы, имеющие место в этих молекулах. При наличии в насыщенном соединении гетероатомов, таких как кислород, азот, сера, галогены, содержащих неподеленные электронные пары (спирты, эфиры, тиоэфиры, амины, алкилгалогениды и т. д.), слабые или средние по интенсивности полосы поглощения $n \rightarrow \sigma^*$ -переходов могут наблюдаться выше коротковолнового предела средней УФ-области, т. е. в интервале 180–220 нм и выше.

Простые изолированные хромофоры, т. е. такие π -электронные системы, как изолированные кратные связи, также поглощают часто в далекой УФ-области и прозрачны в ближней УФ-области. Если же группа содержит π - и n -электроны, то могут наблюдаться более длинноволновые, но слабые полосы запрещенных $n \rightarrow \pi^*$ -переходов. Полосы поглощения некоторых изолированных хромофоров приведены в табл. 14.1, причем значения λ_{max} и ϵ_{max} указаны в большинстве случаев для конкретных соединений (дана формула и/или название в скобках).

Таблица 14.1. УФ-полосы поглощения некоторых изолированных хромофоров



Хромофорная группа	λ_{max} , нм	ϵ_{max}	Переход	Растворитель
Этиленовая $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	165	15 000	$\pi \rightarrow \pi^*$	Газ
$\text{RCH}=\text{CH}_2$	193	10 000		
$\text{RCH}=\text{CHR}$ -транс	177			
-цис	180			
Алдольная $\text{HC}=\text{CH}$	183			
Алдольная $\text{HC}=\text{CH}$	173	6 000	$\pi \rightarrow \pi^*$	*
Карбонильная $(\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{O}$	190	1 900	$\pi \rightarrow \pi^*$	n-Гексан
	280	15	$\pi \rightarrow \pi^*$	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{O}$	290	16	$\pi \rightarrow \pi^*$	Гетанол
Карбоксильная CH_2COOH	204	60	$\pi \rightarrow \pi^*$	Вода
Азодвойная $>\text{C}=\text{N}-$ (ацетоним)	190	5 000	$\pi \rightarrow \pi^*$	*
Нитрильная $-\text{C}\equiv\text{N}$ (ацетонитрил)	< 160	-	-	-
Азо $-\text{N}=\text{N}-$ (азонитрил)	347	4,5	$n \rightarrow \pi^*$	Диметан
Нитрозо $-\text{N}=\text{O}$ (нитрозобутан)	300	100		Эфир
	665	20		
Нитратная $-\text{ONO}_2$ (этилнитрат)	270	12	$n \rightarrow \pi^*$	Диметан
Нитро $-\text{NO}_2$ (нитрометан)	271	19	$n \rightarrow \pi^*$	Спирт
Нитрильная $-\text{ONO}$ (амилнитрит)	218,5 346,5	1120 (широкая со структурой)	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$	Петро- лейный эфир
Сульфоксидная $>\text{S}=\text{O}$ (циклогексилметил- сульфоксид)	210	1 500		Спирт
Сульфоновая $>\text{SO}_2$ (диметилсульфон)	< 180	-	-	-

Как показано в разд. 13.3, в электронных спектрах ярко проявляется эффект так называемого π - π -сопряжения. Если две какие-то ненасыщенные хромофорные группы *A* и *B*, например, $-\text{C}=\text{C}-$, $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$, $>\text{C}=\text{N}-$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{C}_6\text{H}_5$ и т. п.,

разделены в цепи молекулы двумя и более атомами углерода

($A-(CH_2)_n-B$; $n > 2$), то наблюдается практически аддитивный спектр хромофоров A и B (как спектр $AR + BR'$, где R, R' — предельные радикалы). Для сопряженной системы $A-B$, т. е. при отсутствии промежуточных метиленовых или каких-то других групп, спектр резко отличается от спектра смеси $AR + BR'$. Полосы поглощения наблюдаются при больших длинах волн (батохромный эффект) и сильно возрастает их интенсивность (гиперхромный эффект). Например, если полоса поглощения этиленового хромофора лежит обычно ниже 200 нм (см. табл. 14.1), то бутадиев-1,3 имеет интенсивную полосу поглощения $\lambda_{\max} = 217$ нм ($\epsilon_{\max} = 21000$).

Чем длиннее цепь сопряжения, тем больше оба эти эффекта, и наблюдается практически линейная зависимость квадрата λ_{\max} от числа сопряженных двойных связей, например, в дифенилэтиленах (рис. 14.1). Сильные батохромный и гиперхромный эффекты наблюдаются для карбоанилиновых красителей и порфириновых пигментов с сопряженными двойными связями $C=C$ и $C=N$ в открытой цепи у первых и в сложной циклической системе у вторых. Для длинных цепей сопряженных связей интенсивность поглощения возрастает настолько, что сила осциллятора полосы, смещенной в видимую область, превышает единицу, доходя до 2 и более.

Для системы сопряженных двойных связей характерно обычно плоское строение скелета в *g-транс*- или, хотя и в меньшей степени, *g-цис*- конформации. При этом для первой интенсивность полосы поглощения (молярный коэффициент поглощения) выше, чем для второй.

В частности, у бутадиев-1,3 полоса 217 нм относится к преобладающей *g-транс*-конформации. Объяснение более высокой интенсивности этой полосы может быть дано на рассмотрении компонент момента перехода с учетом принадлежности *транс*-конформации к точечной группе C_{2h} , а *цис*-конформации — к C_2 , при использовании метода МО ЛКАО. Нарушение плоского строения системы сопряженных связей по каким-либо причинам, например из-за стерических затруднений, приводит к снижению эффекта сопряжения и характерному изменению электронного спектра поглощения.

Это явление наблюдается, в частности, и при переходе от дифенила к 2,6-, 2',6'-тетраметилдифенилу (рис. 14.2): первый в конденсированной фазе имеет плоское или почти плоское строение, а

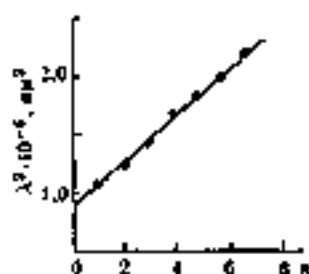


Рис. 14.1. Зависимость положения полосы поглощения системы сопряженных двойных связей в дифенилметане от ее длины

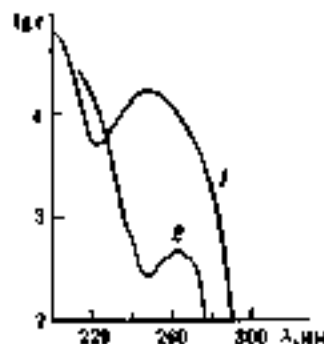
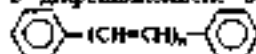
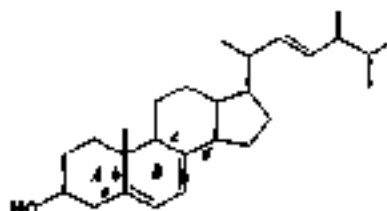


Рис. 14.2. УФ-спектры поглощения мезоцисового (I) и транс-тетразамещенного (II) дифенила

заместители в орто-положениях создают также пространственные затруднения, что бензольные кольца становятся некопланарны и их сопряжение нарушается.

Для оценки положения максимума полосы поглощения диенов, в которых сопряженные двойные связи находятся в открытой цепи, в разных циклах (гетероциклический диен) или в одном цикле (гомоциклический диен), Р. В. Вудворд и Л. Ф. Физер на основании анализа многочисленных экспериментальных данных установили ряд эмпирических правил, суммированных в табл. 14.2.


Поясним использование этой таблицы на одном примере. В УФ-спектре эргостерина:



максимум наиболее интенсивной полосы поглощения наблюдается при $\lambda_{\text{max}} = 282$ нм. Оценка по правилам Вудворда — Физера дает: $\lambda_{\text{расч}} = 253$ (исходный гомодерный диен) + 20 (четыре связи

Таблица 14.2. Оценка величины $\lambda_{\text{макс}}$ для полос поглощения сопряженных двойных систем ($\epsilon_{\text{макс}} = 6000-35\ 000$) в спиртовом растворе

Система	Исходные значения λ , нм
Гетероанинуларный диен или открытая цепь сопряжения	214
Гомоанинуларный диен*	253
Дополнения	Накременты $\Delta\lambda$, нм
Двойна связь, продолжающая цепь сопряжения	+30
Альсильный замеситель или связь C=C цикла при хромофоре или хромофорах C=C-C=C	+5
Экзодиклическая двойная связь (относительно любого цикла)	+5
Ауксохромыные группы: OR	+6
OAc	0
SR	+30
N(R) ₂	+60
Cl, Br	+5
$\lambda_{\text{макс}}$ = обшая сумма	

*Если в системе присутствует как гетероанинуларный диен, так и гомоанинуларный диен, например в , то за исходное значение берут λ для гомоанинуларного диена.

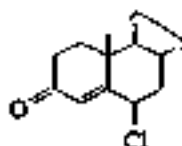
циклов *a*, *b*, *c*, *d* при хромофоре) +10 (каждая из двойных связей хромофора является экзодиклической: одна — к циклу *A*, другая — к циклу *C*) = 283 нм, что хорошо согласуется с экспериментом.

Правила оценки положения полос поглощения, аналогичные представленным в табл. 14.2, найдены также для енонов и диенонов с учетом влияния растворителей. В УФ спектрах простых, α,β -

ненасыщенных карбонильных соединений (хромофор >C=C-C=O)

наблюдается интенсивная полоса поглощения ($\epsilon \approx 10\ 000-15\ 000$) в области 220–260 нм, относимая к $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу, и слабая полоса ($\epsilon \approx 50-100$) $n \rightarrow \pi^*$ -перехода в области 310–330 нм. У сложных, например стероидных, систем интервал возможных значений длины волны для этих полос существенно расширяется. В частности, для

$\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода $\lambda_{\max} \approx 300\text{--}380$ нм и положение полосы чувствительно к конформации. Так, в системе



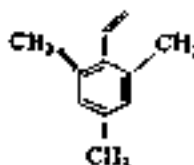
при аксиальном положении атома Cl λ_{\max} на 11,5 нм выше, чем для экваториальной конформации.

У β -дикарбонильных соединений возможна таутомерия: $-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}-\text{C}(=\text{O})- \rightleftharpoons -\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{OH})-\text{C}(=\text{O})-$, в это равновесие между кетонной и

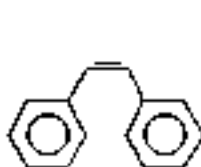
енольной формами также может прослеживаться и изучаться методом УФ абсорбционной спектроскопии. α -Дикарбонильные соединения характеризуются двумя или тремя полосами низкой интенсивности, наиболее характерная полоса $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода лежит в области 300–500 нм, что придает этим соединениям светло-желтую окраску. Полосы средней и высокой интенсивности в области 210–230 нм наблюдаются у систем с сопряженными ацетиленовыми связями.

Весьма характерны УФ спектры поглощения ароматических соединений. Бензол в гексановом растворе имеет три полосы поглощения: $\lambda_{\max} = 184$ нм ($\epsilon = 00000$), $\lambda_{\max} = 203,5$ нм ($\epsilon = 7400$) и 254 нм ($\epsilon = 204$). Длинноволновая полоса с ярко выраженной колебательной структурой (бензольное поглощение — В-полоса) при замещении претерпевает bathochromный сдвиг и растет по интенсивности, как и с увеличением числа конденсированных циклов.

Полоса поглощения стирола $\lambda_{\max} = 248$ нм ($\epsilon = 14000$) при орто-замещении метильными группами уменьшается по интенсивности ($\epsilon = 7000$) и несколько смещается в сторону меньшей длины волны ($\lambda = 245$ нм) из-за нарушения копланарности вследствие стерических эффектов, например, в соединении

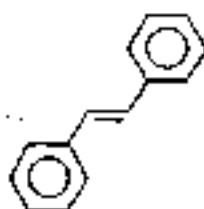


Цис- и транс-стильбены также характеризуются различными по положению и интенсивности полосами:



$$\lambda_{\text{max}} = 274 \text{ нм} (\epsilon = 24000)$$

$$\lambda_{\text{max}} = 280 \text{ нм} (\epsilon = 10500)$$



$$\lambda_{\text{max}} = 228 \text{ нм} (\epsilon = 16400)$$

$$\lambda_{\text{max}} = 295,5 \text{ нм} (\epsilon = 29000)$$

(в спиртовом растворе)

Характерное поглощение наблюдается для таких гетероциклических соединений, как пиррол, фуран, тиофен и др. Изоэлектронный бензолу пиридин (раствор в гексанае) (см. разд. 13.3) имеет, например, три полосы. $\lambda_{\text{max}} = 195 \text{ нм} (\epsilon = 7500)$, $251 \text{ нм} (\epsilon = 2000)$ и $270 \text{ нм} (\epsilon = 450)$, причем последнюю условно относят к $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу. 4-Окспиридин может существовать в двух таутомерных формах: энольной, которая преобладает при pH 13, и амидной, преобладающей при pH 7. Они характеризуются следующими полосами поглощения, по которым их можно идентифицировать и определять относительное содержание.



$$\lambda_{\text{max}} = 239 \text{ нм} (\epsilon = 14100)$$

$$\lambda_{\text{max}} = 250 \text{ нм} (\epsilon = 2200)$$



$$\lambda_{\text{max}} = 253 \text{ нм} (\epsilon = 14300)$$

Характерные изменения наблюдаются в электронных спектрах при образовании внутри- и межмолекулярных водородных связей, как и в результате других специфических взаимодействий, например, внутримолекулярной координации или в координационных соединениях и т. д. Межмолекулярная водородная связь приводит к

синему сдвигу полос $n \rightarrow \pi^*$ - и $\pi \rightarrow \sigma^*$ -переходов и к красному сдвигу полос $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов, так что сравнение спектров в инертном и, например, гидроксилсодержащем растворителе способствует, как уже отмечалось, отнесению полос. Красным сдвигом полос $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов характеризуется также образование внутримолекулярной водородной связи. Интенсивность полос этого типа обычно возрастает при образовании как внутримолекулярной, так и межмолекулярной водородной связи, а интенсивность полос переходов с участием несвязывающих n электронов уменьшается вплоть до полного исчезновения полос. Это объясняется тем, что именно эти электроны ответственны за образование водородных связей.

14.1.2. Неорганические и комплексные соединения

Электронные спектры используются в целях идентификации и при решении структурных и некоторых других химических проблем в неорганической химии и химии координационных соединений.

Растворы неорганических соединений элементов первых периодов системы Д.И. Менделеева, как правило, не поглощают в видимой и УФ областях. Исключения составляют некоторые анионы, тогда как аквакомплексы катионов обычно «бесцветны» (кальчики указывают на отсутствие поглощения не только в видимой, но и в УФ области).

В табл. 14.3 приведены примеры характеристических максимумов поглощения некоторых неорганических анионов. В определенных степенях окисления некоторые элементы образуют сильно окрашенные соединения, например ионы CrO_4^{2-} ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) в водном растворе, марганцевая кислота, соединения кадмия и т. д. Для простых анионов галогенов (Cl^- , Br^- , I^-) в растворах характерны полосы поглощения, обусловленные переходами с перекосом заряда.

Окраска аквакомплексов катионов тяжелых элементов связана с заполнением d -орбиталей. При полностью занятых d -орбиталях, например у цинка и кадмия, растворы солей бесцветны (см. табл. 14.4), а при незанятых d -орбиталях, например у кобальта, никеля, меди и др. элементов, — окрашены (цвет раствора является дополнительным к цвету поглощенного излучения).

Простейшая модель может быть представлена теорией поля лигандов или несколько менее сложной теорией кристаллического поля. Основным результатом такого рассмотрения состоит в выяснении, как расщепляются d -электронные уровни центрального иона из-за

Таблица 1-4.3. Полосы поглощения некоторых неорганических анионов в водных и спиртовых растворах

Анион	$\lambda_{\text{макс}}$	$\epsilon_{\text{макс}}$	Анион	$\lambda_{\text{макс}}$	$\epsilon_{\text{макс}}$
Cl^-	1810	10 000	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	2200	4000
Br^-	1995	11 000			
	1900	12 000	NO_2^-	3546	23
I^-	2260	12 600		2100	5380
	1940	12 600		2870	9
OH^-	1870	5 000	NO_3^-	3025	7
SH^-	2300	8 000		1936	8 800

Таблица 1-4.4. Окраска аквакомплексов некоторых элементов и заполненные d-орбитали

Катион	Число d-электронов	Число несваренных электронов	Цвет
Mn^{2+}	5	2	Слабо-розовый
Co^{2+}	7	3	Розовый
Ni^{2+}	8	2	Зеленый
Cu^{2+}	9	1	Синий
Zn^{2+}	10	—	Бесцветный
Cd^{2+}	10	—	*

снятия вырождения под воздействием окружающих его лигандов. Так, например, у иона Cu^{2+} пятикратно вырожденный 3d-уровень энергии под влиянием поля лигандов в зависимости от образуемой ими конфигурации может расщепляться по-разному.

При тетраэдрическом, кубическом и октаэдрическом окружении расщепление приводит к появлению двух, а при тетрагональном (квадратном и квадратно-пирамидальном) окружении — четырех подуровней, т. е. в первом случае (высокосимметричное окружение) в спектре поглощения должна наблюдаться одна полоса, а во втором — три полосы. Таким образом, уже по числу полос можно делать некоторые заключения о структуре, скажем, сольватированного иона. Более определенные выводы делаются на основе приближенных расчетов значительной для поля лигандов поглощения и сопоставления их с экспериментальными данными.

Молекулярный ион склонен образовывать комплексы с переносом заряда, выступая в качестве акцептора электронов. Определение италийской ассоциацией для систем донор — I_2 спектрофотометрическим методом позволило получить данные о донорных свойствах непредельных и ароматических молекул, сопоставить донорные свойства карбонильных и сульфоксидных соединений и показать, что у двойной связи углерод — кислород эти свойства выражены сильнее, чем у π -связи сера — кислорода.

Проведена также относительная оценка донорных свойств других оснований, в частности, первичных, вторичных и третичных аминов. Комплексы с переносом заряда образуют также некоторые другие львовские кислоты.

Большой интерес представляют спектры поглощения растворов солей редкоземельных элементов и актинидов. Эти спектры, связанные с наличием незаполняющихся f -орбиталей при занятых более высоких s - и p -подуровнях, весьма сложны и сохраняют дискретную структуру, в какой-то мере сходную со структурой спектров атомарных газов. Различия в электронной конфигурации отдельных элементов обуславливают высокую индивидуальность спектров растворов их солей.

14.2. Аналитические применения

Возможности аналитических применений электронных спектров с очевидностью вытекают, как и в случае других спектральных методов, из непосредственной связи спектра со строением химических частей и характером их взаимодействия между собой и со средой вообще, а также с концентрацией вещества.

14.2.1. Качественный анализ и идентификация веществ

Как было отмечено, в пределах обычно исследуемой на серийных УФ спектрометрах спектральной области (λ выше 190 нм) поглощают далеко не все химические соединения. При этом наблюдаемое для ряда органических и координационных соединений поглощение связано с наличием в них каких-то хромофорных групп, т. е. не очень специфично. Поэтому очевидно большая ограниченность указанных применений абсорбционной УФ спектроскопии в молекулярном спектральном анализе по сравнению, например, с гораздо более избирательными колебательными спектрами.

Проводить идентификацию какого-то неизвестного вещества, опираясь только на его спектр в видимой и УФ областях, по меньшей мере рискованно и, строго говоря, невозможно. В то же время метод абсорбционной УФ спектроскопии часто может служить хорошим дополнением и в сочетании с другими методами, например ИК спектроскопии, ЯМР и масс-спектрометрии, способствовать надежной идентификации и установлению строения исследуемых веществ. Для анализа и идентификации некоторых ионов, их аквакомплексов, в частности лантанидов и актинидов, рассматриваемый метод может играть решающую роль.

При качественном анализе необходимо исследовать спектры пробы в широкой области длин волн и для растворов различной концентрации, а иногда и в различных растворителях. При этом определяют не только положение максимумов всех полос λ_{\max} с точностью не менее 1 нм, но и интенсивности в максимумах хотя бы по порядку величины ϵ_{\max} или $E_{1\text{см}}^{1\%}$. Полосы поглощения хромофоров могут иметь близкие значения λ_{\max} , но сильно различаться по интенсивности. Задача определения состава многокомпонентных смесей по УФ спектрам поглощения является весьма сложной и требует применения специальных математических методов количественной обработки спектральных кривых. Для ее упрощения необходимо возможно более полное разделение смеси.

14.2.3. Количественный анализ

Измерение интенсивности в электронных спектрах поглощения в видимой и УФ областях, как и в ИК спектрах, основывается на законе Бугера - Ламберта - Бера (11.8), который в логарифмической форме имеет вид (11.9)

$$A_{\lambda} = \epsilon_{\lambda}cd$$

и рассмотрен в гл. 11 наряду с вопросами, являющимися общими для абсорбционной спектроскопии в любом спектральном диапазоне. Это касается, например, метода базовой линии при измерении интегральных интенсивностей и т. п. Здесь рассмотрение будет предложено с учетом некоторой специфики практической УФ спектроскопии, которая по ряду причин шире используется химиками в целях количественного анализа, чем ИК спектроскопия. Прежде всего это обусловлено сочетанием высокой чувствительности метода с возможностью исследования сильно разбавленных растворов при

большой толщине слоя, так как существует много растворителей, включая воду, прозрачных в видимой и УФ областях.

При неизвестной относительной молекулярной массе анализируемого вещества, когда раствор определяют в массовых долях (%), вместо молярного коэффициента экстинкции в абсорбционной спектроскопии используют оптическую плотность для 1%-ного раствора при толщине слоя 10 мм $A_{1\text{ см}}^{1\%}$, которую иногда обозначают $E_{1\text{ см}}^{1\%}$. Связь этой величины с относительной молекулярной массой и коэффициентом экстинкции выражается соотношением

$$E_{1\text{ см}}^{1\%} = 10\epsilon/M. \quad (14.1)$$

Если концентрацию вещества в растворе n выразить в г/см³, то наблюдаемая оптическая плотность

$$A = 1000n\epsilon l/M. \quad (14.2)$$

Если известен молярный коэффициент экстинкции хромофора ϵ , а удельное поглощение зависит от молекулярной массы M поглощающего вещества, то соотношение (14.2) при известных n , ϵ и l может использоваться для определения M по измеренной оптической плотности A .

Возможные отклонения от закона Бугера — Ламберта — Бера могут быть связаны с высокой мощностью источника излучения, с высокой концентрацией растворов, химическими или сильными специфическими межмолекулярными взаимодействиями (ассоциация, водородные связи) и т. д. При таких отклонениях, т. е. при отсутствии линейной зависимости оптической плотности от концентрации, строят градуировочные графики.

Для многокомпонентных систем при выполнении закона Бугера — Ламберта — Бера

$$A = l \sum_i \epsilon_i c_i \quad (14.3)$$

(суммирование по всем компонентам), т. е. соблюдается аддитивность поглощения. В частности, в случае двух поглощающих веществ X или Y для определения их концентраций в растворе нужно решать систему двух уравнений вида (14.3), индекс $i = X$ или Y , записанных для двух длин волн λ_1 и λ_2 . Обязательным условием возможности решения системы является, как известно, неравенство

нулю ее определителя, что в данном конкретном случае приводит к неравенству

$$\epsilon_X^{\lambda_1} / \epsilon_Y^{\lambda_1} \neq \epsilon_X^{\lambda_2} / \epsilon_Y^{\lambda_2}.$$

В аналитической практике часто имеют дело со смесями постоянной суммарной концентрации двух веществ или постоянной полной концентрации при равновесии двух форм ($X \rightleftharpoons Y$):

$$c = c_X + c_Y$$

В этом случае, согласно уравнению (14.3),

$$A = \epsilon_X c_X l + \epsilon_Y c_Y l$$

и

$$A/l = \epsilon_X c_X + \epsilon_Y (c - c_X)$$

или

$$A/l = \epsilon_X (c - c_Y) + \epsilon_Y c_Y,$$

а откуда

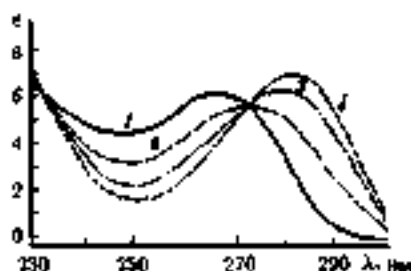
$$c_X = \frac{(A/l) - \epsilon_Y c}{\epsilon_X - \epsilon_Y} \quad \text{и} \quad c_Y = \frac{(A/l) - \epsilon_X c}{\epsilon_Y - \epsilon_X}, \quad (14.4)$$

т. е. если известна суммарная концентрация c , то для определения концентрации одного из компонентов достаточно провести измерение A при одной длине волны.

Если при какой-то длине волны молярные коэффициенты экстинкции компонентов одинаковы: $\epsilon_X^{\lambda_1} = \epsilon_Y^{\lambda_1}$, то при этой длине волны образуется так называемая изобестическая точка, в которой происходит пересечение спектральных кривых, получающихся для различных соотношений компонентов смеси, как показано на рис. 14.3. В этой точке суммарная оптическая плотность не будет зависеть от концентрации каждого из компонентов в отдельности. Изобестические точки могут подвигаться в сериях спектральных кривых, регистрируемых для изучаемой системы при изменении самых различных внешних параметров: температуры, давления, рН, концентрации добавляемого к раствору вещества, растворителя, времени протекания реакции и т. д.

Рис. 14.3. Изобестические точки при 234 и 272 нм для спектров поглощения водных растворов щелоча при различных рН:

кривые 1 и 4 (рН 6,9 и 13,0) соответствуют протонированной и депротонированной формам; кривые 2 и 3 (рН 12,0 и 12,5) — смеси обеих форм



По значениям оптической плотности A^i и A при двух длинах волны (соответственно изобестической точке λ_i и другой произвольной λ) можно найти суммарную концентрацию и концентрацию обоих компонентов. В изобестической точке $A^i = \epsilon^i c$ и $c = \frac{A^i}{\epsilon^i}$, а из соотношения (14.4) следует

$$c_X = \frac{A - A^i(\epsilon_Y/\epsilon^i)}{l(\epsilon_X - \epsilon_Y)},$$

откуда вытекает следующая линейная зависимость:

$$\frac{c_X}{c} = \frac{A - A^i(\epsilon_Y/\epsilon^i)}{(\epsilon_X - \epsilon_Y)A^i/\epsilon^i} = \frac{\epsilon^i}{\epsilon_X - \epsilon_Y} \cdot \frac{A}{A^i} - \frac{\epsilon_Y}{\epsilon_X - \epsilon_Y}.$$

Таким образом, зная ϵ_X , ϵ_Y и ϵ^i , можно определить долю каждого компонента по значениям оптической плотности A^i и A и, наоборот, из зависимости отношения оптических плотностей от состава смеси (по эталонам) можно найти значения коэффициентов экстинкции чистых компонентов (например, методом наименьших квадратов или графически).

Обычно ошибка измерения концентраций спектрофотометрическим методом в оптимальном диапазоне оптических плотностей ($\sim 0,3-0,8$) составляет $\sim 3\%$. С увеличением числа компонентов в смеси точность анализа быстро понижается.

Если определяемое вещество поглощает очень слабо, то проводят реакцию, которая переводит его в соединение, обладающее достаточно сильным поглощением в каком-то участке спектра. Одной из важнейших таких реакций является реакция комплексообразования со специальными органическими или неорганическими реагентами. Комплексные или внутрикомплексные (хелатные)

соединения ионов металлов или анионов с органическими лигандами обычно растворимы в воде и дают интенсивные полосы поглощения ($\epsilon \approx 10^4-10^5$). Органические вещества, образующие такие комплексы с металлами, называют, в частности, металлохромными комплексообразующими индикаторами.

Соединения с неорганическими лигандами (анионы неорганических кислот, аммиак, пероксид водорода и т. д.) обладают менее интенсивным поглощением ($\epsilon \approx 10^3$). Например, K_2SCN образует с $Fe(III)$ слабо окрашенный комплекс, так что чувствительность определения металлов с такими индикаторами не очень велика. Для спектрофотометрического определения некоторых элементов (Si , P , As , Se , Zr) используют гетерополихлориды.

Техника и методики электронной спектроскопии

15.1. Аппаратура абсорбционной спектроскопии

Оптическая область электромагнитного спектра, в которой наблюдаются электронные переходы, охватывает интервал длин волн от ~ 120 нм, т. е. от жесткого УФ излучения, до ~ 1200 нм, т. е. теплового излучения ближней ИК области; это соответствует волновым числам от $\sim 80\,000$ до ~ 8000 см $^{-1}$ (энергиям от ~ 10 до ~ 1 эВ). Границей видимой и УФ областей считают 400 нм, а видимой и ИК областей — 750 нм. Ниже 180 нм лежит далекая или вакуумная УФ область, так как при этой длине волны начинается поглощение излучения атмосферным кислородом, а ниже 160 нм — и азотом, и возникает необходимость в вакуумных спектрометрах. Для исследования всей указанной области необходима в каждой ее части своя техника эксперимента, включая различные источники и приемники излучения, прозрачные материалы и т. д.

Основные узлы спектрофотометра представлены на блок-схеме (рис. 15.1).



Рис. 15.1. Блок-схема УФ спектрофотометра:

1 — блок эмиссии источников излучения с осветительным устройством; 2 — монокроматор с входной и выходной щелями и диспергирующими устройствами (кварцевая призма или дифракционная решетка); 3 — кюветное отделение (кювета с образцом, кювета сравнения); 4 — съемные временник; 5 — усилитель; 6 — регистрирующее устройство или блок связи с ЭВМ

Источники излучения. Для УФ области спектра в качестве источника излучения используется водородная лампа с дуговыми разрядом или в 3–5 раз более мощная дейтериевая лампа, дающая сплошной спектр излучения в области 180–400 нм при мощности 30–50 Вт. В видимой области у этой лампы имеются линии 486,0 и

656,1 нм, которые могут служить для калибровочных целей. Для изучения спектров люминесценции и в некоторых случаях для аналитических целей в абсорбционной спектроскопии используются также мощные источники излучения, как ртутная или ксеноновая лампы высокого давления. Последняя имеет непрерывный спектр в области 190–750 нм, а ртутная лампа дает над сплошным фоном ряд сильных линий в области от 240 до 700 нм и далее непрерывный спектр до 2,0 мкм.

Обычным источником видимого излучения от 360 нм до ближней ИК области является лампа накаливания с вольфрамовой нитью. Ее рабочая температура ~2900 К, а максимум интенсивности излучения лежит при ~1000 нм. С уменьшением длины волны интенсивность быстро падает, но источник может использоваться во всем видимом диапазоне. Имеются также более мощные вольфрам-галогеновые лампы и другие источники, в том числе импульсные. Излучаются также принципиально новые возможности, открываемые применением в качестве источников излучения лазеров, в частности, на красителях — с плавно перестраиваемой длиной волны — для бездисперсионной спектроскопии.

Монохроматоры. Монохроматор или двойной монохроматор имеет входную и выходную щели и призмы или дифракционные решетки, плоские или вогнутые, в качестве диспергирующих элементов. Для уменьшения паразитного (рассеянного) излучения могут использоваться различные фильтры, этому же способствует двойная монохроматизация.

К числу оптических элементов, которые могут находиться в приборе в зависимости от его конструкции и принципов действия (однолучевая или двухлучевая схема и т. п.), относятся линзы, зеркала, окна, а также делители лучков, прерыватели и т. д. Прозрачными материалами служат в видимой и УФ областях оптическое стекло, кварц, LiF, CaF₂, KCl и др.

Кюветное отделение обычно делается в приборах достаточно просторным, чтобы в нем могли размещаться газовые кюветы, термостатирующие и другие специальные устройства.

Кюветы. Нормальные жидкостные кюветы имеют объем 2 мл и толщину слоя 10 мм. Обычно они прямоугольной формы, но бывают и цилиндрические. Изготавливаются из стекла или кварца, а иногда из прозрачного в области до 300 нм органического стекла. Кювета закрывается притертой крышкой или притертой пробкой.

Используются также полумикро- и микрокюветы: к первым относятся кюветы с объемом раствора от 0,5 мл и выше (до нормального, см. выше) и толщиной слоя около 4 мм, а ко вторым — с объемом меньше 0,2 мл и толщиной слоя меньше 2 мм.

При работе с газами или очень разбавленными растворами на некоторых спектрофотометрах предусмотрено использование кювет с толщиной слоя 100 мм. Для специальных целей, в частности для непрерывного анализа в потоке, применяют проточные кюветы.

При количественных измерениях интенсивности поглощения необходимо термостатирование образцов или, по крайней мере, температурный контроль.

Прецизионные измерения интенсивности должны проводиться при определенной температуре, которая должна поддерживаться постоянной, что обеспечивается различными термостатирующими устройствами или для всего кюветного отделения, или для держателя кювет, или самих кювет. Для работы при низких температурах существуют криостаты.

Приемники. В качестве приемников в УФ и видимой областях используют вакуумные фотоэлементы и фотоэлектронные умножители (ФЭУ), а также твердотельные фотоэлементы и фотопластинки. Для УФ области (150–400 нм) приемником служит фотоэлемент с сурьмяно-цезиевым фотокатодом, иногда с включением серебра или его оксида, в видимой и ближней ИК областях (до 1200 нм) применяют элементы с кислородно-цезиевым катодом. Могут быть и другие покрытия. В ФЭУ происходит многокаскадное усиление слабого фототока. В твердотельных фотоэлементах применяют полупроводниковые покрытия, в частности, для видимой области это может быть тонкий слой селена между тонким железным или алюминевым электродом и напыленным покрытием из серебра или золота (освещаемая поверхность).

Иногда при исследованиях УФ и видимых электронных спектров для их регистрации используют специальные фотопластинки или фотопленки с соответствующей спектральной чувствительностью. Фотোগрафический способ регистрации спектров оставляет за собой право на существование, позволяя получать достаточно высокое разрешение и обеспечивая высокую точность определения длин волн (частот), например, полос колебательной, а для леских, в частности, двухатомных молекул и линий вращательной структуры спектров.

Регистрирующие системы. Связанные с приемником излучения электронный усилитель и самописец обеспечивают на обычных спектрометрах регистрацию спектра в виде кривой зависимости интенсивности (оптической плотности или пропускания) от длины волны. Автоматизация эксперимента и обработки результатов измерений требует сочетания спектрофотометра с ЭВМ, это же необходимо и для внедрения и эффективного использования новых прогрессивных методов спектроскопии (некоторые из них рассмотрены ниже).

Для сочетания ЭВМ со спектрометрами (любого типа), как и с другими исследовательскими приборами и измерительными устройствами, используют разного рода интерфейсы, выполняющие две основные задачи: 1) преобразуют данные, выдаваемые одним из партнеров, к виду, который может восприниматься другим, и 2) передают информацию от одного партнера другому и обратно в оптимальном режиме. В частности, спектрометр дает сигнал в аналоговой форме, а в ЭВМ требуется его преобразование в цифровую форму. И наоборот, запрошенный из памяти ЭВМ спектр может быть получен на самописце спектрометра в графической форме.

15.2. Подготовка образцов

При исследовании газов и жидкостей требуется лишь выбрать соответствующую кювету с нужной толщиной слоя, а для газа — подобрать также необходимое давление.

Приготовление растворов. Растворитель для приготовления растворов выбирается с учетом свойств как растворимого вещества, так и самого растворителя. Свойства некоторых растворителей, используемых в УФ спектроскопии, указаны в табл. 15.1. Хорошо известно, что полярные вещества легче растворяются в полярных растворителях, а неполярные — в неполярных. Для подавляющего большинства низкомолекулярных соединений практически всегда можно найти подходящий растворитель, тогда как высокомолекулярные соединения в любом растворителе растворяются с большим трудом и не образуют истинных растворов.

Концентрация растворов подбирается так, чтобы значение оптической плотности в максимуме полосы попадало в оптимальный ин-

Таблица 15.1. Некоторые растворители для УФ спектроскопии

Растворитель*	$\lambda_{\text{пред}}$, нм	$n_{\text{дв}, 20^\circ\text{C}}$, нм	$n_{\text{дв}}$ (20–25°C)	$t_{\text{пл}}$, °C	$t_{\text{кип}}$, °C	Плотность, г/см ³ (20°C)
Вода	195	1,3330	78,5	0	100	0,9982
Метилловый спирт	210	1,3288	32,6	-97,8	64,6	0,7913
Этиловый спирт (абс.)	207	1,3610	24,3	-117,3	78,3	0,7893
Хлороформ	246	1,4460	4,8	-63,5	61,2	1,489
Ацетон	331	1,3591	20,7	-94,8	56,2	0,791
Димоксан	215	1,4224	2,2	11,8	101,3	1,0337
Бензол	280	1,5011	2,3	5,5	80,1	0,8790
Гексан	199	1,3749	1,9	-95,3	68,7	0,649
Циклогексан	211	1,4263	2,0	6,6	80,9	0,7787

* Гексан и циклогексан нерастворимы, бензол малорастворим (0,07) в воде; растворимость остальных бесконечна, кроме хлороформа (0,82).

** Коротковолновый предел, где при толщине слоя 10 мм пропускание $T = 0,25$.

тервал фотометрических измерений, который для большинства современных двухлучевых приборов с фотоумножителем в качестве приемника составляет 0,3–1,5, а на однолучевых приборах с фотоэлементами его пределы лежат несколько ниже (~0,15–0,8).

При необходимости получения очень разбавленных растворов используют метод последовательных разведений. Особое внимание должно обращать на чистоту и аккуратность заполнения кювет.

Твердые образцы. Абсорбционные спектры монокристаллов, стекол, полимерных образцов, если они имеют плоскопараллельные грани, измеряют просто, помещая образец в пучок излучения, если необходимо, то с диафрагмированием. Если образец имеет неправильную форму, то его можно погрузить в иммерсионную жидкость с близким показателем преломления, которая не поглощает в исследуемой области спектра. Используют также технику прессования таблеток из смеси исследуемого вещества с галогенидами щелочных металлов или технику приготовления взвесей, как для ИК спектроскопии (см. разд. 12.1.2). Как твердые, так и жидкие образцы, включая расплавы, могут исследоваться также методом НРВО или МНРВО (см. разд. 12.2).

15.3. Спектроскопия с дифференцированием, разностная спектроскопия и двухволновая спектроскопия

Для увеличения «контрастности» спектров, т. е. лучшего выявления всех характерных особенностей спектральных кривых, может проводиться их преобразование дифференцированием. Тогда спектр представляет собой не функцию оптической плотности от длины волны $A = f(\lambda)$, а кривую зависимости от λ первой или второй и т. д. производной оптической плотности по длине волны: $dA/d\lambda = f'(\lambda)$, $d^2A/d\lambda^2 = f''(\lambda)$, ... Для первой и вообще нечетных производных вместо обычной полосы поглощения получаются кривые вида дисперсионной функции. Эти производные позволяют легче выявлять и определять положение точек перегиба и замаскированных пиков (в максимумах поглощения $dA/d\lambda = 0$).

На рис. 15.2 показано, как выглядят производные функции Гаусса, а на рис. 15.3 в качестве примера приведены спектр поглощения итрацена до дифференцирования и его первая производная по λ .

Вторая и последующие четные производные дают пики, совпадающие по положению с максимумом полосы поглощения (рис. 15.2) Эти пики резче, чем исходная полоса, за счет чего может быть получено более высокое разрешение, хотя из-за скалелитных пиков меньшей интенсивности картина несколько усложняется.

Если выполняется закон Бугера — Ламберта — Бера, т. е. при заданной длине волны $A_\lambda = \epsilon_\lambda c l$, то линейная зависимость от концентрации при данной λ сохраняется и для производных:

$$d^n A/d\lambda^n = (d^n \epsilon/d\lambda^n) c l.$$

Регистрация спектра с дифференцированием¹⁾ кривых поглощения может осуществляться на разных приборах по-разному. Иногда используют оптико-механический метод с модулирующей длиной волны, но более перспективным, особенно для получения второй и высших производных, является применение электронных аналоговых или цифровых вычислительных машин.

В известном смысле абсорбционная спектроскопия практически почти всегда является разностной, так как из спектра поглощения,

¹⁾ Иногда в литературе можно встретить термин дифференциальная спектроскопия, implication которого следует избегать, так как он вносит путаницу между спектроскопией с дифференцированием и разностной спектроскопией.

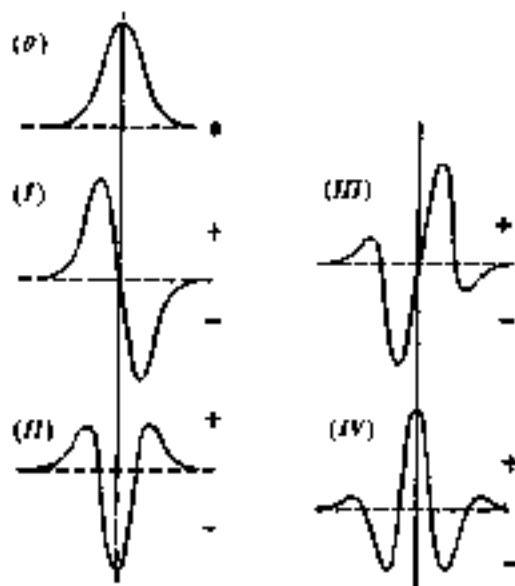
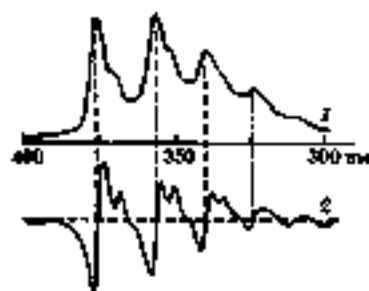


Рис. 15.2. Функции Гаусса, аппроксимирующая контур полосы поглощения, (I) и ее производные (II-IV)

Рис. 15.3. Спектр поглощения антрацена (I) и кривая зависимости первой производной спектра от длины волны (II);

горизонтальная пунктирная линия — нуль производной



например, раствора всегда вычитают поглощение растворителя и ослабление пучка излучения парной кюветой, т. е. измеряют

$$\Delta A = (A_{обр} + A_p + A_k) - (A_p + A_k) = A_{обр},$$

где $A_{обр}$ — оптическая плотность растворенного образца; A_p — оптическая плотность растворителя; A_k — эффективная оптическая плотность кюветы.

Однако имеются и особые приемы, относящиеся к разностной спектроскопии, в частности следующую. Допустим, требуется провести определение некоторого компонента в жидкой среде, которую назовем матрицей, имеющей свой накладывающийся спектр поглощения. Если можно каким-то образом изменять физические или химические свойства этого компонента, т. е. и его спектр, а спектр матрицы при этом изменяться не будет, то этот компонент поддается определению в данной матрице. Например, поглощение определяемого компонента при данной длине волны может зависеть от pH, T или какого-то другого параметра, а поглощение матрицы не зависит. Тогда для двух значений изменяемого параметра измеряемая оптическая плотность составит:

$$A = \epsilon_{\text{обр}} c_{\text{обр}} l + \epsilon_{\text{матр}} c_{\text{матр}} l,$$

$$A' = \epsilon'_{\text{обр}} c_{\text{обр}} l + \epsilon_{\text{матр}} c_{\text{матр}} l.$$

а их разность:

$$\Delta A = |A - A'| = |\epsilon_{\text{обр}} - \epsilon'_{\text{обр}}| c_{\text{обр}} l = \Delta \epsilon_{\text{обр}} c_{\text{обр}} l.$$

При выполнении закона Бера при аналитической длине волны и соответствующей калибровке концентрацию определяемого компонента (образца) можно найти из соотношения

$$\Delta A_{\text{обр}} / \Delta A_{\text{стан}} = c_{\text{обр}} / c_{\text{стан}}.$$

Следует иметь в виду, что с увеличением коэффициента экстинкции матрицы $\epsilon_{\text{матр}}$ относительно коэффициента экстинкции образца растет систематическая ошибка, связанная с неопределенностью концентрации матрицы $c_{\text{матр}}$.

Другой прием разностной спектроскопии, применяемый при точных определениях сильно поглощающих растворов, заключается в вычитании спектра стандартного раствора того же вещества несколько меньшей концентрации, чем в анализируемом образце. При выполнении закона Бера разность оптических плотностей анализируемого и стандартного растворов будет

$$\Delta A = A_{\text{обр}} - A_{\text{стан}} = c(c_{\text{обр}} - c_{\text{стан}})l = \epsilon \Delta c l.$$

На практике обычно строят калибровочные кривые зависимости ΔA от Δc , что уменьшает ошибки, связанные с рассеянным светом, шумами и деформацией фотометрической шкалы.

Существует также более сложный в инструментальном отношении и менее распространенный метод двухволновой спектроскопии, в котором сравниваются два независимо монохроматизованных пучка при двух разных длинах волн, одновременно проходящих через одну и ту же кювету, т. е. измеряется разность оптических плотностей

$$\Delta A = A^{\lambda_a} - A^{\lambda_c},$$

где λ_a — аналитическая длина волны; λ_c — длина волны пучка сравнения.

Этот метод позволяет исключить поглощение матрицы, анализировать многокомпонентные смеси. причем точные измерения на его основе возможны как для сильно, так и слабо поглощающих систем.

В двухволновом спектрометре вместо одного монохроматора используются два независимых монохроматора, выделяющих две любые выбираемые длины волн, на которых измеряют и сравнивают поглощение пучков в одной и той же кювете.

Двухволновая спектрофотометрия позволяет на порядок повысить чувствительность по сравнению с обычной двухлучевой спектрофотометрией и измерять очень малые изменения оптической плотности (до 10^{-2}). Поскольку измерения обычно проводятся при близких значениях длин волн λ_a и λ_c , легче исключается паразитное рассеянное излучение, которое, будучи примерно одинаковым при этих длинах волн, взаимно компенсируется. На двухволновом спектрометре легко записать первую производную спектра, просто беря постоянную маленькую разность $\Delta\lambda$ ($\sim 1-2$ нм) и проводя сканирование. Возможно изучение двух различных процессов, одновременно протекающих в одной и той же кювете, если регистрацию изменения оптической плотности при двух длинах волн проводить на отдельных самописцах.

Удобно и продуктивно применение двухволновой спектрометрии при изучении равновесий и кинетики химических реакций.

Если, например, при аналитической длине волны λ_a

$$A^{\lambda_a} = A_{\text{обр}}^{\lambda_a} + A_{\text{матр}}^{\lambda_a},$$

а длина волны пучка сравнения λ_c выбрана так, что при ней $A_{\text{обр}}^{\lambda_c} = 0$, а $A_{\text{матр}}^{\lambda_c} = A_{\text{матр}}^{\lambda_a}$, то $\Delta A = A^{\lambda_a} - A^{\lambda_c} = A_{\text{обр}}^{\lambda_a}$. Это можно

рассматривать как один из специальных случаев разностной спектроскопии. При изучении комплексообразования и равновесий молекулярных форм в качестве λ_c может использоваться изобестическая точка.

15.4. Спектры люминесценции

15.4.1. Теоретические основы

Экспериментальные методы исследования спектров люминесценции основываются на релаксационных процессах, происходящих при электронном возбуждении частиц вещества. Переход молекул в возбужденное состояние может осуществляться различными путями, как и расходование приобретенной при этом молекулярной энергии. Свечение вещества, возникающее при переходе молекулы из возбужденного состояния в основное, называют люминесценцией, а если возбуждение происходило за счет поглощения электромагнитного излучения в оптической области, то испускаемое излучение в процессе релаксации называют флуоресценцией в отличие, например, от рентгенолюминесценции, термо- и электролюминесценции, фосфоресценции и т. д.

Когда прямой и обратный переходы, происходящие одновременно, осуществляются между одними и теми же фиксированными энергетическими уровнями, частоты эмиссионного спектра точно совпадают с частотами спектра поглощения. Если бы заселенности нижнего и верхнего состояний были одинаковы, то не наблюдалось бы ни поглощения, ни испускаемая электромагнитного излучения. Поскольку наиболее заселенным является основное электронное состояние, а еще точнее — его нулевой колебательный уровень энергии, то при облучении наблюдаются полосы поглощения, связанные с переходами молекул с этого уровня на колебательные подуровни того или иного возбужденного электронного состояния, как это схематично показано на рис. 15-4. При этом может возникать неравновесная заселенность колебательных уровней.

В возбужденном электронно-колебательном состоянии избыток колебательной энергии может теряться в результате межмолекулярных столкновений или каких-то других безызлучательных колебательных переходов. Иными словами, происходит колебательная релаксация (к-рел), представляющая переход от неравновесного распределения по колебательным уровням энергии в данном

во время облучения; τ — среднее время затухания, за которое интенсивность флуоресценции уменьшается от исходной величины в e раз (обычно величина порядка 10^{-8} – 10^{-9} с).

Если спонтанный радиационный переход представляет единственный процесс, путем которого дезактивируется возбужденное состояние, то естественное среднее время жизни этого состояния τ^0 совпадает со средним временем затухания τ в уравнении (15.1) и обратно пропорционально константе скорости естественного затухания фотолюминесценции $k_{ф.л}$

$$\tau^0 = 1/k_{ф.л}$$

Рассмотренная в разд. 13.4 сила осциллятора (f), характеризующая вероятность спонтанного перехода из более высокого в более низкое электронное состояние, связана с естественным средним временем жизни возбужденного состояния равенством

$$f = 1,50 \frac{g'}{g''} \cdot \frac{1}{\omega^2 \tau^0}, \quad (15.2)$$

где g' и g'' — мультиплетности соответственно верхнего и нижнего состояний.

Это равенство получено применительно к атомным переходам, а для молекулярных переходов его можно использовать лишь с корректировкой, но и при этом, особенно в случае малых интенсивностей переходов, возможны лишь грубые оценки только по порядкам величин.

Как возможны с малой вероятностью радиационные (излучательные) переходы между электронными состояниями разной мультиплетности (см. разд. 13.4), так возможны и безызлучательные переходы между ними, называемые интеркомбинационной конверсией (ин. к). Если, например, первое возбужденное синглетное состояние близко по энергии к первому триплетному состоянию, то может осуществляться безызлучательный переход $S_1 \rightarrow T_1$, индуцируемый «столкновениями» молекул, находящихся на колебательных подуровнях этих состояний вблизи «пересечения» их потенциальных гиперповерхностей. В триплетном состоянии происходит колебательная релаксация, т. е. достигается равновесное распределение с наибольшей заселенностью нулевого колебательного уровня.

Опытческие переходы между электронными состояниями разной мультиплетности, обычно нижним возбужденным триплет-

ным и основным синглетным $T_1 \rightarrow S_0$, приводит к явлению фосфоресценции. В связи с большим естественным временем жизни триплетного состояния и очень малой вероятностью указанного перехода константа скорости затухания фосфоресценции мала, что и обуславливает длительное послесвечение «фосфоров».

Реальное время жизни люминесцирующего возбужденного состояния, как и среднее время затухания τ , зависит не только от вероятности радиационных переходов или величины $k_{f,0}$, но и от констант скорости (или вероятностей) всех других процессов: внутренней ($k_{ин,н}$) и интеркомбинационной ($k_{ин,к}$) конверсий и фотохимических реакций ($k_{ф,р}$), т. е.

$$\tau = \frac{1}{k_{f,0} + k_{ин,к} + k_{ин,н} + k_{ф,р}}$$

На общей схеме (см. рис. 15.4) энергетических уровней и переходов между ними для молекул люминесцирующего вещества запрещенные по спину переходы с поглощением и фосфоресценцией указаны пунктирными стрелками, а разрешенные (поглощение, флуоресценция) — сплошными стрелками; волнистые стрелки соответствуют безызлучательным переходам (вн.к и ин.к), показана также колебательная релаксация (к.рел.). Жирные горизонтальные линии, обозначающие электронные состояния, можно считать нулевыми колебательными уровнями, энергия которых включает сумму нулевых колебательных энергий по всем нормальным координатам (см. гл. 8), а остальные уровни (горизонтальные линии) соответствуют, как обычно, одному или нескольким отличным от нуля колебательным квантовым числам v_k .

В конденсированных системах для высоковозбужденных молекул наиболее вероятным является процесс внутренней конверсии, и радиационный переход с флуоресценцией обычно происходит с самого нижнего возбужденного уровня данной мультиплетности. Поэтому, во-первых, полоса флуоресценции, как правило, смещена в область более низких частот, по сравнению с полосами поглощения, а, во-вторых, ее положение не зависит от длины волны возбуждающего излучения, соответствующей какому-то электронному переходу с поглощением.

Первое соотношение: $\nu_{max} > \nu_{ф,л}$ получило название закона Стокса — Ломмеля, а длинноволновое (красное) смещение полосы испускания относительно поглощаемой частоты названо стоксовым. Иногда этот закон нарушается и наблюдают компоненты поло-

сы фотолюминесценции со стороны более высоких частот (меньших длин волн) относительно частоты 0-0-полосы поглощения, называемая *дипольным законом*¹¹.

Если сопоставить прямой и обратный переходы между одними и теми же электронными состояниями, т. е., например, процессы поглощения $S_1 \leftarrow S_0$ и флуоресценции $S_1 \rightarrow S_0$ (см. рис. 15.4), то легко видеть следующую характерную черту. Самая низкая частота vibrational перехода в спектре поглощения совпадает с самой высокой частотой в спектре флуоресценции, так как обе отвечают 0-0-полосе. Предположим, что соединенные с нулевым уровнем стрелками ненулевые колебательные подуровни электронных состояний S_0 и S_1 характеризуются последовательно одинаковыми квантовыми числами v_1^0 и v_1^1 , а соответствующие колебательные кванты при $\Delta v_1^0 = 1$ и $\Delta v_1^1 = 1$ (индекс k один и тот же) равны или приблизительно равны. Тогда полосы спектра флуоресценции с низкочастотной стороны 0-0-полосы будут расположены зеркально симметрично соответствующим полосам спектра поглощения, расположенным с высокочастотной стороны 0-0-полосы, т. е. происходит инверсия колебательной структуры. Из этого еще не следует, что относительные интенсивности полос спектров поглощения и испускания тоже будут зеркально симметричны. Однако явление приближенной зеркальной симметрии спектров поглощения и люминесценции, называемое по имени его первого исследователя *правилом Ледшима*, наблюдается экспериментально (рис. 15.5). В то же время, полного зеркального соответствия нет никогда, а отклонения от него связаны, во-первых, с различиями функций потенциальной энергии в основном и возбужденном электронных состояниях и, во-вторых, с разной частотной зависимостью интенсивности спонтанного процесса испускания и вынужденного процесса поглощения. С прерыванием колебательной структуры полос спектров поглощения и испускания может быть связано и появление антистоксовых компонентов в спектре фотолюминесценции.

Величину, определяющую долю радиационных переходов по отношению ко всем процессам, приводящим к уменьшению заселенности возбужденного электронного состояния, называют *выходом люминесценции*. Он характеризует эффективность преобразования

¹¹ Отсюда термины «стоксовы» и «антистоксовы» были механически перенесены на длинноволновые и коротковолновые относительно резонансного рассеяния сателлиты спектра КР (см. гл. 8), не имеющие по своей природе никакого отношения к спектрам фотолюминесценции.

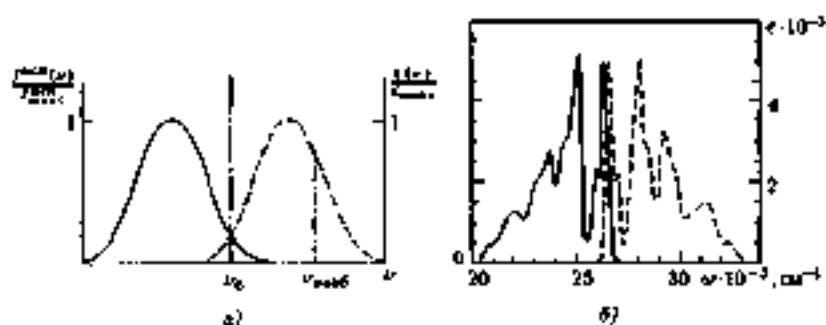


Рис. 15.5. Правило зеркальной симметрии Ламба:

а — форма спектра зеркальной симметрии (спектр поглощения (пунктирная кривая) и флуоресценция (сплошная кривая)); б — приближенная зеркальная симметрия полос переходов $S_0 \rightarrow S_1$ (пунктирная кривая) и $S_1 \rightarrow S_0$ с инверсной колебательной структурой для интравень (сплошная кривая)

исследуемым веществом возбуждающего излучения в свет фотолюминесценции. Различают энергетический и квантовый выходы. Первый представляет собой отношение излучаемой (испускаемой) при люминесценции энергии $E_{\text{исп}}$ к падающей энергии излучения $E_{\text{поп}}$, равное при стационарном режиме непрерывного облучения и испускания отношению соответствующих интенсивностей:

$$\Gamma = \frac{E_{\text{исп}}}{E_{\text{поп}}} = \frac{I_{\text{исп}}}{I_{\text{поп}}} \quad (15.3)$$

Квантовый выход γ называют отношением числа квантов люминесценции, испускаемых единицей объема вещества в единицу времени ($N_{\text{исп}}$), к числу падающих фотонов возбуждающего излучения ($N_{\text{поп}}$):

$$\gamma = N_{\text{исп}}/N_{\text{поп}} \quad (15.4)$$

Его можно определить также через константы скорости затухания фотолюминесценции и различных безызлучательных процессов следующим образом:

$$\gamma = \frac{k_{\text{ф.л.}}}{k_{\text{ф.л.}} + k_{\text{н.к.}} + k_{\text{н.к.}} + k_{\text{н.р.}}}$$

Энергетический и квантовый выходы связаны соотношением

$$\Gamma = \gamma \frac{\bar{\nu}_{\text{ф.л.}}}{\nu_{\text{возб}}}$$

где $\bar{\nu}_{\text{ф.л.}}$ — средняя частота («центр тяжести») полосы флуоресценции; $\nu_{\text{возб}}$ — частота возбуждающего излучения.

Выход люминесценции чувствителен к внешним воздействиям, которые могут приводить к тушению свечения. Возможно тушение люминесценции посторонними примесями (тушителями), температурное, концентрационное (при высоких концентрациях); известны и другие виды тушения. Механизм тушения обычно связан с развитием безызлучательных процессов деградации энергии возбуждения за счет увеличения числа столкновений частиц или образования нелюминофорирующих ассоциатов, или ионизация, диссоциация и т. д. Учет тушения, влияющего на интенсивность люминесценции, является очень важным в люминесцентном анализе.

15.4.2. Практическое применение и техника люминесцентной спектроскопии

Спектры люминесценции, как и абсорбционные электронные спектры, применяются для качественного и количественного анализа, в структурных исследованиях, изучения электронно-колебательных состояний молекул, физико-химических свойств растворов, газообразных, жидких и твердых образцов. Это понятно из предыдущего рассмотрения природы этих спектров, и нет каких-либо принципиальных отличий в извлекаемой из них информации по сравнению со спектрами поглощения.

К особенностям качественного люминесцентного анализа, позволяющего по спектру свечения обнаруживать и идентифицировать вещество или группу вещества, можно отнести еще большую узость круга поддающихся такому анализу объектов, чем в абсорбционной спектроскопии. Четкими, имеющими характерную структуру спектрами люминесценции обладают немногие вещества: соединения редкоземельных элементов, соли уранила, ароматические соединения, порфирины и некоторые другие. В большинстве случаев наблюдаются широкие, лишённые структуры полосы, которые для смеси флуоресцирующих веществ часто перекрываются и трудно разделяемы.

Таблица 16.2. Выход флуоресценции некоторых ароматических углеводородов в текстовом растворе при возбуждении линией 253,7 нм, 20°C

Соединение	Выход г	Диапазон длины волн, нм	Соединение	Выход г	Диапазон длины волн, нм
Бензол	0,11	270-310	Фенантрин	0,27	360-470
Гексаметиленбензол	0,04	280-330	Флуорен	1,00	300-370
Нафталин	0,38	300-360	Дифенил	0,23	290-360
Антрацен	0,46	370-460	Аценафтен	0,70	330-400

В основе структурного анализа по спектрам люминесценции лежит зависимость не только положения полосы, но и квантового выхода от структурных особенностей молекулы.

Пределные углеводороды и непредельные углеводороды с изолированными кратными связями, соответствующие спирты, кетоны, эфиры, галогенпроизводные и т. д. не флуоресцируют в видимой и УФ областях, тогда как, например, альдегиды и кетоны дают видную люминесценцию. Флуоресценция бензола, нафталина и т. д. происходит в УФ области спектра, а других ароматических полициклических соединений — частично или полностью в видимой области (табл. 16.2).

Сильно флуоресцируют многие кислород- и азотсодержащие гетероциклические соединения ароматического ряда, металлоорганические соединения. Как отмечено, жесткая, в частности, замкнутая планарная структура способствует интенсивной флуоресценции, тогда как структура, допускающая внутреннюю роторизацию (движение) больших фрагментов молекулы, препятствует ее появлению. По интенсивности флуоресценции можно различать пространственно *цис-транс*-изомеры и конформации, например, 1,4-дифенилбутадиена и т. д. Вещества, различающиеся по «жесткости» структуры, но имеющие сходные спектры поглощения, могут часто сильно различаться по интенсивности флуоресценции. Выводы о структуре на основании спектров флуоресценции носят весьма общий характер, но вместе с другими данными иногда могут облегчить решение тех или иных структурных проблем.

Если в спектрах флуоресценции молекул в растворе или в газовой фазе (при низком давлении) наблюдается хорошо разрешенная колебательная структура, то можно определить колебательные ча-

стоты в основном (для газообразного состояния молекул) и в возбужденном) электронном состоянии.

Положение, форма полосы и интенсивность флуоресценции для соединений, способных к ионизации и диссоциации в какой-то среде, могут зависеть от pH. Это относится, например, к нафтолсульфоновым кислотам, α - или β -нафтиламинам. Так, в нейтральном или щелочном растворе флуоресценция последних наблюдается в видимой области, а в кислом растворе — только в УФ области. Кислотность и основность могут, в принципе, различаться для основного и возбужденного электронных состояний молекул, поэтому не всегда наблюдается даже приблизительное соответствие изменений спектров поглощения и флуоресценции в зависимости от pH.

Излучение фосфоресценции используется для изучения метастабильных, возбужденных триплетных фосфоресцентных состояний молекул, парамагнетизма, возникающего при облучении, в связи с особенностями строения как органических, так и неорганических соединений. Спектры фосфоресценции обычно исследуют для твердых растворов веществ, при низких температурах или в очень вязких жидкостях, что позволяет предотвратить электронную дезактивацию молекул, ограничивая их движение, хотя иногда фосфоресценция наблюдается даже у паров, например диэтила.

В случае неорганических «примесных» фосфоров они вместе с основным веществом составляют обычно единую фосфоресцирующую систему, тогда как фосфоресценция органических соединений — свойство, присущее самим молекулам. Для первых длина волны возбуждающего излучения определяется часто спектром поглощения среды, а не примесных центров свечения, для вторых (органических фосфоров) спектр флуоресценции в разных средах практически одинаков, так как возбуждается полосой излучения, поглощаемого самим фосфоресцирующим веществом, и может лишь незначительно зависеть от межмолекулярных взаимодействий.

Количественный анализ основывается на зависимости интенсивности флуоресценции от концентрации люминесцирующего вещества в растворе. Из соотношения (15.3) следует

$$I_{\text{фл}} = I_{\text{вкл}} \Gamma, \quad (15.5)$$

а по закону Бугера - Ламберта - Бера

$$I_{\text{вкл}} = I_0 - I = I_0(1 - \varepsilon^2 \cdot 2.303 c l),$$

где I_0 — интенсивность падающего, возбуждающего излучения, I — интенсивность прошедшего, непоглощенного излучения.

После разложения экспоненты в ряд и подстановки $I_{\text{исп}}$ в уравнение (15.5) получается соотношение, связывающее $I_{\text{исп}}$ с концентрацией флуоресцирующего вещества, которое для разбавленных растворов ($ck \ll 0,1$) представляет линейную зависимость вида

$$I_{\text{исп}} = 2,3ckI_0\Gamma.$$

Интенсивность свечения прямо пропорциональна интенсивности возбуждающего излучения I_0 , т. е. увеличивая последнюю, можно добиваться очень большой чувствительности спектрофлуориметрических измерений. Надежно регистрируется, например, свечение растворов с концентрацией флуоресцирующего вещества порядка $\sim 10^{-11}$ моль/л, что превышает чувствительность метода абсорбционной спектрофотометрии.

Растворы для исследования спектров флуоресценции должны готовиться с использованием растворителей особо высокой «флуоресцентной» чистоты, т. е. очищенных с помощью специальных методов от микропримесей, которые сами могут флуоресцировать.

В связи с высокой чувствительностью химический люминесцентный анализ широко используется в различных областях промышленности, включая химическую и нефтехимическую, в биологии, медицине и геологии, а так называемый люминесцентный анализ обнаружения — также в пищевой промышленности, сельскохозяйственном производстве, дефектоскопии, археологии, криминалистике и т. д.

Обычная схема получения и измерения спектров фотолюминесценции показана на рис. 15.6. Фотовозбуждение осуществляется источником УФ или видимого излучения 1 по трем вариантам его расположения относительно образца и оптической оси входного коллиматора прибора (рис. 15.6). Вариант а применяется чаще всего для измерения спектров флуоресценции растворов, вариант б используют для твердых образцов и вариант в применяется обычно при изучении спектров фосфоресценции.

В качестве источников могут служить ртутная, ксеноновая, водородная и другие лампы; широко применяются также лазеры. Свечение фокусируется на входную щель монохроматора б и разложенное в спектр попадает через выходную щель на приемник 7, связанный с регистрирующим устройством 8 (см. стр. 359 о приемниках

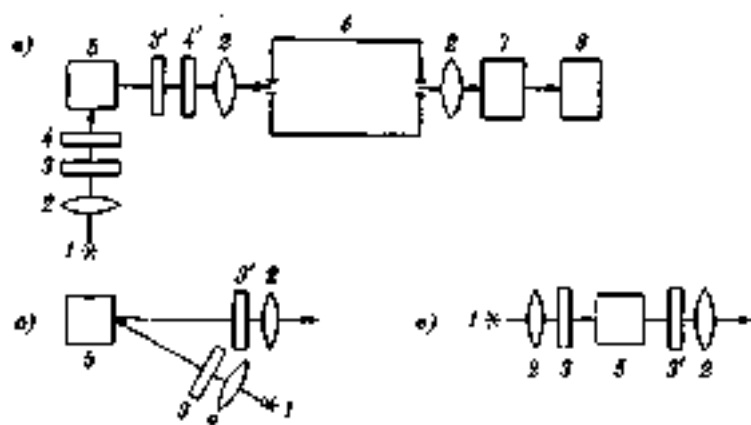


Рис. 15.6. Блок-схема установки для получения и измерения спектров флуоресценции:

освещенные образцы: а — сбоку; б — спереди; в — на просвет, 1 — источник излучения; 2 — линза; 3, 3' — светофильтры; 4, 4' — поляризаторы; 5 — образец; 6 — монохроматор; 7 — прisms; 8 — усилительно-регистрационное устройство

для видимой и УФ спектрофотометрии). При широких полосах испускания, которые характерны для спектров флуоресценции растворов, для возбуждения используется излучение с частотой $\nu_{\text{возб}}$, лежащей в пределах полосы поглощения образца, но вне пределов его полосы испускания.

Для устранения возможности попадания на приемник возбуждающего излучения применяют метод скрещенных фильтров, согласно которому после источника 1 устанавливают светофильтр 3 (или светосильный монохроматор), выделяющий линию $\nu_{\text{возб}}$ (в случае лазерного источника необходимость в фильтрах отпадает), а между образцом 5 и монохроматором 6 помещают светофильтр 3', поглощающий возбуждающее излучение ($\nu_{\text{возб}}$). В спектрофлуориметрах предусматривается также возможность установки поляризаторов 4 и 4'; система линз 2 обеспечивает соответствующие фокусировку и освещенные.

Кюветы для исследования спектров флуоресценции растворов представляют собой прямоугольные или треугольные в сечении стаканы с прозрачными стенками, иногда используются цилиндрические кюветы или капилляры типа применяемых в спектро-

своими КР. В настоящее время широко используют полумикро- и микрокюветы, а также высоко- и низкотемпературные термостатируемые устройства и проточные кюветы. Для регистрации спектров флуоресценции применяют специальные кюветы с различными жидкостями (жидкий азот, сухой лед в ацетоне или спирте и т. д.). В качестве твердых растворов для наблюдения флуоресценции используют застывающие при комнатной температуре расплавы, например с борной кислотой, в вязкой жидкости для получения раствора может служить, например, глицерин.

Контрольные вопросы и задания

Глава 13

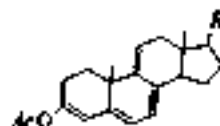
1. Какими основными свойствами характеризуются электронные состояния молекул?
2. Какова мультиплетность состояний молекулы, при которой спины двух электронов не спарены (параллельны)?
3. Объясните, что означают следующие символы электронных состояний линейных молекул: $X^1\Sigma_g^+$; $B^1\Pi_g$; $C^{\infty}\Delta_{g,2}$ и нелинейных молекул: \bar{X}^1A_1 ; \bar{A}^3B_u ; \bar{B}^1A_g .
4. Составьте таблицу прямых произведений типов симметрии точечной группы C_{2n} , аналогичную табл. 13.2 (используйте табл. 9.1).
5. По каким признакам можно идентифицировать в УФ-спектре полосу $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода? Чем объясняются сдвиги этой полосы при изменении полярности растворителя?
6. Как формулируется правило отбора электронных переходов по спину и в результате чего оно может нарушаться?
7. Почему для вибронных переходов запрет по орбитальному правилу отбора может быть нестрогим?
8. Как формулируется принцип Франка — Кондона для вероятности электронных переходов?

Глава 14

9. Как влияет сопряжение хромофорных групп на их электронный спектр поглощения? Как отражается на интенсивности

$n \rightarrow \pi^*$ -полосы поглощения изменение конформации сопряженной системы двойных связей (*с-цис-с-транс*- и плоская — неплоская)?

10. Определите по табл. 14.2 λ_{\max} для соединения



(сравните с экспериментальным значением $\lambda_{\max} = 355$ нм).

11. Как отражается образование межмолекулярной и внутримолекулярной водородной связи на положении полос $n \rightarrow \pi^*$ -переходов?
12. С чем и как связана окраска аквакомплексов катионов тяжелых элементов?
13. Каков смысл величины $E_{1\%}^{1\text{см}}$ и для чего она используется?
14. Что такое изобастическая точка, для чего и как она используется?

Глава 15

15. Запишите закон поглощения света Бугера — Ламберта — Бера и объясните смысл входящих в него величин.
16. Какие преимущества дает преобразование спектральных кривых дифференцированием (первая, вторая и последующие производные оптической плотности по длине волны)?
17. В чем различие явлений флуоресценции и фосфоресценции?
18. Что такое интеркомбинационная конверсия и почему она возможна?
19. В чем заключается правило зеркальной симметрии спектров поглощения и люминесценции (Лежлинна)? Почему оно является приближенным?
20. Что такое энергетический и квантовый выходы люминесценции?
21. На чем основывается количественный люминесцентный анализ и какова его чувствительность сравнительно с абсорбционной спектрофотометрией?

Часть шестая

Методы рентгеновской и фотоэлектронной спектроскопии

Если рентгеновские спектры испускания, поглощения и флуоресценции были известны и стали применяться еще в первой половине прошлого века, то новые методы анализа и исследования веществ, которые можно условно объединить под общим названием — методы фотоэлектронной спектроскопии, разработались лишь в 50-х и 60-х годах XX в. параллельно в СССР, Швеции, Англии и США. Их применение в химии началось в конце 60-х, а соответствующие серийные приборы появились лишь в 70-х годах минувшего столетия и постоянно совершенствуются.

Здесь имеются в виду методы, которые основаны на явлениях фотоэффекта, получаемого при использовании монохроматического электромагнитного излучения, и вторичной электронной эмиссии. Собственно *фотоэлектронной спектроскопией* (ФЭС) называют метод, в котором вещество облучают в вакуумной УФ области электромагнитного спектра. Приоритет открытия явления эмиссии фотоэлектронов в газах под действием УФ облучения, положившего начало развитию метода ФЭС, принадлежит Ф. И. Вилесову (СССР). В *рентгеноэлектронной спектроскопии* (РЭС, или ЭСХА¹⁾, что означает *электронная спектроскопия для химического анализа*) используют монохроматическое рентгеновское излучение. Создателем этого метода применительно к изучению поверхности твердых тел является шведский ученый К. Зигбан. Для возбуждения эмиссии электронов может использоваться также электронный пучок, тогда говорят о методе *индуцированной электронной эмиссионной спектроскопии* (ИЭЭС)²⁾.

Релаксационный процесс вторичной электронной эмиссии дает начало методу *оживленной электронной спектроскопии* (ОЭС)³⁾, разработанному Д. Харрисом (США).

¹⁾ В зарубежной литературе применяют аббревиатуру ESCA.

²⁾ IEE.

³⁾ В датской транскрипции AES. по имени французского физика П. Оже (P. Auger).

Физические основы методов и экспериментальная техника

16.1. Общие принципы

Методами ФЭС, РЭС и ОЭС измеряют кинетическую энергию $E_{кин}$ испускаемых фото- и оже-электронов, что позволяет определять энергию связи электронов E_{nl} (n и l — квантовые числа уровня) в атомах на всей совокупности уровней. Эти величины характерны для атомов каждого элемента, не зависят от электронного окружения атома в исследуемом образце. Для твердых образцов определяют именно энергию связи электрона, обозначаемую E_{en} (или E_{nl}), а для газов всегда приводят энергию ионизации $E_{ион}$.

Энергии коротковолнового УФ излучения ($h\nu < 10^2$ эВ) достаточно для того, чтобы выбить электрон из валентной оболочки атомов или с молекулярных орбиталей, а рентгеновские лучи (и электронный пучок) обладают достаточной энергией ($h\nu > 10^3$ эВ) для возбуждения эмиссии электронов с внутренних оболочек.

Рассмотрим процесс фотоэлектронной эмиссии в РЭС вместе с рентгеновским поглощением и релаксационными процессами рентгеновской флуоресценции и эмиссии оже-электронов в одноэлектронном приближении по схеме, представленной на рис. 16.1 для диэлектрика.

При фотоэлектронной эмиссии (рис. 16.1, а) измеряемая кинетическая энергия $E_{кин}$ свободного электрона, выбитого квантом излучения $h\nu$ с атомного уровня, характеризуемого квантовыми числами n и l , по закону сохранения энергии равна:

$$E_{кин} = h\nu - E_{nl} - \varphi, \quad (16.1)$$

где E_{nl} — энергия связи электронов на данном уровне (для показанного случая $E_{nl} = E_{св}(K)^{11}$); φ — работа выхода для твердого тела или энергия отдачи для газа.

Следует отметить, что величина φ или пренебрежимо мала (энергия отдачи атома или молекулы при испускании фотоэлек-

¹¹ Напомним, что буквами K , L , M и т.д. принято обозначать электронные оболочки (уровни), характеризуемые квантовыми числами n , равными соответственно, 1, 2, 3 и т.д.

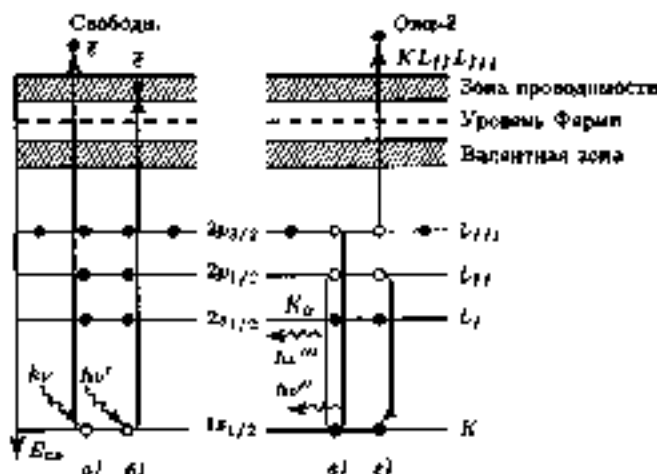


Рис. 16.1. Схема возбуждения и релаксации электронов при колеблющемся облучении:

e — фотоэлектронная эмиссия; $б$ — рентгеновское поглощение; $в$ — рентгеновская флуоресценция; $г$ — оже-процесс; черные точки — электроны, светлые точки — образующиеся вакансии

трона, за исключением фотооптации водорода), или может быть учтена как постоянная для данного прибора (работа выхода материала спектрометра). Работу выхода каждого образца обычно знать не требуется, поскольку образец находится в электрическом контакте со спектрометром. Таким образом, при измеренной $E_{\text{кин}}$ и известной частоте монохроматического излучения ν непосредственно определяется энергия связи электрона

$$E_{\text{св}} = h\nu - E_{\text{кин}} \quad (16.2)$$

В энергетическом спектре фотоэлектронов, представляющем кривую зависимости числа фотоэлектронов от кинетической энергии (или энергии связи электронов в атомах) в указанном на рис. 16.1, наблюдаются четкие узкие полосы, каждая из которых соответствует определенному электронному уровню, т. е. имеем спектр вида, приведенного на рис. 16.2, а. Интенсивность полос пропорциональна содержанию эквивалентных (с учетом окружения, т. е. химического строения) атомов данного элемента. Информация, извлекаемая из фотоэлектронного спектра, прежде всего из поло-

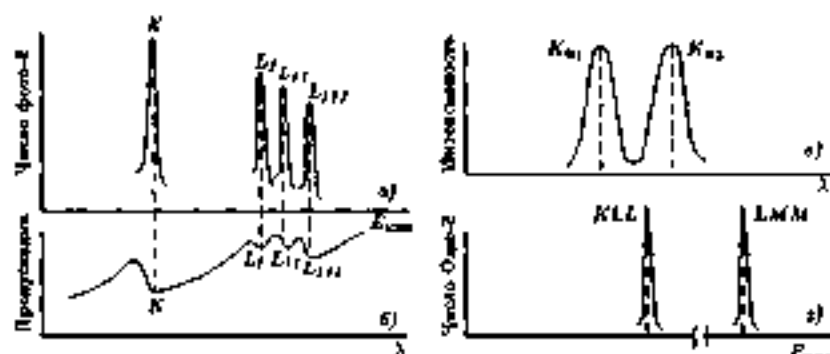


Рис. 16.2. Общий вид спектров:

а — фотоэлектронов; б — рентгеновского люминесценции; в — рентгеновской флуоресценции; г — эмиссионных

жения пиков, сходна с той, которая может быть получена из рентгеновских спектров поглощения (или соответственно из УФ спектров). При прохождении через слой образца непрерывного спектра рентгеновского излучения, как и для оптических спектров поглощения (в УФ, видимой или ИК областях), происходит ослабление рентгеновских лучей по экспоненциальному закону:

$$I_{\nu} = I_{0\nu} e^{-k_{\nu} l}, \quad (16.3)$$

где $I_{0\nu}$ — интенсивность входящего в образец излучения; I_{ν} — интенсивность излучения после прохождения слоя толщиной l ; k_{ν} — коэффициент ослабления.

В общем случае ослабление может происходить не только из-за поглощения рентгеновских лучей, но и за счет когерентного и некогерентного рассеяния (эффект Комптона). Однако рассеяние играет существенную роль только для легких элементов и высокочастотного (коротковолнового) рентгеновского излучения. Уже при порядковом номере элемента $Z = 20$ вклад рассеяния составляет доли процента, т. е. k_{ν} можно принять за коэффициент поглощения. Он селективно зависит от частоты, так как при достаточной энергии фотона $h\nu$ происходит выбивание электронов с какой-либо оболочки атома (см. рис. 16.1, б) и наблюдается резкий скачок поглощения. Низкочастотная граница такого скачка называется краем поглощения. В рентгеновском спектре поглощения каждому электронному уровню соответствует свой край поглощения

(рис. 16.2, б). Энергия кванта рентгеновского излучения $h\nu'$, необходимого для выбивания электрона с данного уровня без эмиссии (например, в зону проводимости, как на схеме рис. 16.1, б), может быть сопоставлена с величинами, входящими в уравнения (16.1) и (16.2):

$$\boxed{h\nu' = h\nu - E_{\text{эм}}}, \quad (16.4)$$

т.е.

$$h\nu' = E_{\text{эм}} = E_{\text{св}}(K)$$

(если электрон выбивается с K -уровня). Таким образом, частота края поглощения, как и положение соответствующего пика в фотоэлектронном спектре, непосредственно определяет энергию связи электрона на данном уровне.

Положение края поглощения и значение коэффициента поглощения также зависят от порядкового номера элемента и окружения атома (в молекуле, кристалле, вообще в среде). В отличие от УФ, видимого и ИК излучения, коэффициент поглощения рентгеновских лучей обычно сравнительно мал, чем и объясняется их легкая проникаемость через различные вещества.

Методы фотоэлектронной спектроскопии, в частности ЭСХА, имеют большое преимущество перед рентгеновским поглощением в силу гораздо более высокой чувствительности и разрешающей способности. Пики в фотоэлектронных спектрах относительно более узкие, четкие и интенсивные, их положение, а следовательно, и связи могут быть измерены с высокой точностью.

При фотоионизации или возбуждении электрона с какой-то оболочки (например, K или L) каким-либо облучением в этой оболочке образуется вакансия («дырка»). Различные по характеру релаксационные процессы, схематично показанные на рис. 16.1, а, з, могут привести к заполнению данной вакансии.

Если осуществляется переход электрона с какой-то внешней электронной оболочки на вакансию внутренней оболочки, то при этом может происходить испускание кванта рентгеновского излучения. Это так называемая *рентгеновская флуоресценция*. Так, например, при K -захвате по схеме, показанной на рис. 16.1, в, энергия кванта $K_{\alpha 1}$ -излучения равна разности соответствующих энергий связи электронов:

$$\boxed{h\nu^{K_{\alpha 1}} = E_{\text{св}}(K) - E_{\text{св}}(L_{II})}.$$

При переходе электрона с уровня L_{II} возникает другая линия K -серии характеристического спектра (рис. 16.1, в) рентгеновского излучения:

$$h\nu''(K_{\alpha 2}) = E_{св}(K) - E_{св}(L_{II}) . \quad (16.5)$$

Данное явление лежит в основе метода рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Если заполняются вакансии в L оболочке в результате перехода электронов с M оболочки, то получается L серия линий рентгеновского спектра и т. д. Частота характеристического излучения зависит от атомного номера элемента (по закону Мозли квадрат частоты определенной серии в атомный номер связан линейной зависимостью), на чем основывается качественный РФА. В основе количественного анализа лежит, как во многих других методах, пропорциональность интенсивности излучения числу излучающих атомов.

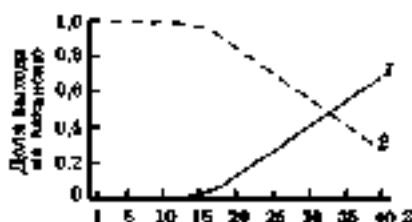
Относительные интенсивности линий в сериях характеристического рентгеновского спектра определяется соответствующими правилами отбора, т. е. вероятностями квантовых переходов, а частоты, как уже было показано (см. равенство (16.5)), дают разности энергии квантовых уровней электронов.

Другой возможный релаксационный процесс — это безызлучательный переход электрона из внешней валентной оболочки на вакансию во внутренней оболочке атома; освобождающаяся при этом энергия, равная разности соответствующих энергий связи электрона, например $E_{св}(K) - E_{св}(L_{II})$ или $E_{св}(K) - E_{св}(L_{II})$, может привести к эмиссии электрона с одного из уровней внешней оболочки, например L_{III} , как показано на схеме рис. 16.1, з, поскольку $E_{св}(L_{III}) < E_{св}(K) - E_{св}(L_{II})$. Это так называемый KLL -оже-процесс. Измеряемая в KLL ОЭС кинетическая энергия выбрасываемых оже-электронов определяется равенствами типа

$$E_{кин}(K L_{II} L_{III}) = E_{св}(K) - E_{св}(L_{II}) - E_{св}(L_{III}) . \quad (16.6)$$

Из равенства (16.6) следует, что при известной входящей в него первой разности, например, из данных о характеристическом рентгеновском спектре и измеренной кинетической энергии оже-электронов можно определить энергию связи электрона на уровне внешней оболочки. Спектр регистрируется как функция распределения оже-электронов $N(E_{кин})$ (рис. 16.2, в) или производной $dN(E_{кин})/dE_{кин}$ по $E_{кин}$.

Рис. 16.3. Зависимость выходов флуоресценции (1) и оже-электронов (2) при вакуумии в K -оболочке от атомного номера Z элемента



Возможны также LMM -оже-переходы, когда заполненные вакансии, образовавшиеся после облучения в L оболочке, в результате безызлучательного перехода электрона с M оболочки приводит к выбросу оже-электрона с другого уровня той же или другой оболочки.

Вероятность оже-процесса уменьшается с увеличением энергии первичного возбуждающего излучения или пучка электронов (ионов) и атомного номера Z элемента. Для выхода рентгеновской флуоресценции имеет место обратная зависимость. При атомных номерах $3 \leq Z < 14$ для химического анализа используют обычно KLL -оже-переходы, а при $14 \leq Z \leq 38$ — LMM -переходы. В случае энергий переходов > 10 кэВ преобладает рентгеновская флуоресценция. Зависимость выходов флуоресценции W_K и оже-электронов от атомного номера для заполнения вакансии в K -оболочке иллюстрируется рис. 16.3. Видно, что сумма этих величин равна единице, а превышение выхода флуоресценции над выходом оже-электронов начинается с $Z \sim 34$.

Рентгеновское излучение может, конечно, выбивать фотоэлектроны и с внешних электронных уровней, но энергии фотоэлектронов при эмиссии таких «внешних» фотоэлектронов обычно измеряются методом ФЭС при возбуждении УФ излучением.

Аналогично тому как ФЭС связана с рентгеновскими спектрами поглощения и рентгеновской флуоресценцией, метод ФЭС связан с электронными УФ спектрами поглощения и релаксационными процессами фотолюминесценции (флуоресценция и фосфоресценция) в УФ и видимой областях спектра.

16.2. Параметры и структура фотоэлектронных спектров

16.2.1. Химический сдвиг

Положение сигнала, или энергия связи электрона E_{cv} , измераемая в спектре, определяется прежде всего электронной конфигу-

рацией атома. Таким образом, полный фотоэлектронный спектр атома представляет собой набор сигналов, соответствующих s -, p -, d -, f -, ... электронам оболочек атомного остова, как показано, например, для металлического кобальта на рис. 16.4. Атом в молекуле какого-либо вещества характеризуется спектром, близким по виду к его спектру в веществе сравнения, хотя сигналы могут быть несколько сдвинуты. Атомы всех элементов, исключая водород и гелий, могут идентифицироваться и определяться по фотоэлектронному спектру (методами РЭС, ОЭС и др.). Некоторые удобные для идентификации линии ряда элементов приведены в табл. 16.1.

В химических исследованиях с применением методов рентгено- и фотоэлектронной спектроскопии интерес чаще всего представляет не абсолютное значение энергии связи E_{cb} (эВ), а ее изменения для данного электронного уровня атома одного и того же элемента в разных соединениях:

$$\Delta E_{cb} = E_{cb}^{соед} - E_{cb}^{атом}. \quad (16.7)$$

Разность энергии связи некоторого электронного уровня (атома) в исследуемом соединении (образце) и веществе сравнения (эталоне) называют химическим сдвигом. В качестве эталона выбирают или простое вещество данного элемента, или какое-то другое специально оговоренное вещество сравнения, содержащее атомы данного элемента (например, NaCl — для определения химических сдвигов уровней атома Cl в его соединениях).

На рис. 16.4 для $2p$ -электронов Co, как и в табл. 16.1 для ряда элементов, можно видеть расщепление сигналов переходов с $2p$ и $3p$ -уровней. Это расщепление, наблюдаемое также для сигнала фотоэлектронов с d - и f -уровней, обусловлено квантованием полного момента количества движения J . Для несвязанного p -электрона (как и p -электронной вакансии) квантовое число орбитального момента $l = 1$, а спиновое $s = \pm 1/2$, т. е. возможны два p -уровня, обусловленные спин-орбитальной связью и характеризующиеся квантовыми числами полного момента $J = 3/2$ и $J = 1/2$. Аналогич-

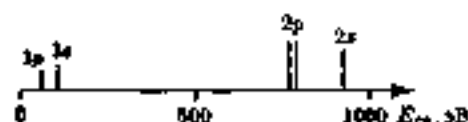


Рис. 16.4. Рентгенофотоэлектронный спектр металлического кобальта

Таблица 16.1. Энергия связи (эВ) электронов на уровнях атомного ядра некоторых рядов элементов при возбуждении лазером K_0, Al (1487 нм)

	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
1s	55	111											188	284	399	532	686	967
	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
2p	31	52										2p	73	99	135	164	200	247
2s	63	89											74	100	136	165	202	247
1s	1072	1303										2s	118	149	189	229	270	320
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
3p	18	26	32	34	38	43	49	56	60	69	74	87	103	122	141	162	182	214
													107	129	147	168	189	223
3s	34	44	54	59	66	74	84	95	101	112	120	137	158	181	204	232	257	289
2p	294	347	402	455	513	575	641	710	779	855	931	1021	1116	1217	1323	1436		
													1044	1143	1249	1359	1476	
2s	377	438	500	564	628	695	769	846	926	1008	1096	1194	1298	1413				

но, для d -уровней имеем $J = 5/2$ и $J = 3/2$, а для f -уровней — $J = 7/2$ и $J = 5/2$. Так что при обозначении энергии связи (химических сдвигов) указывают символ элемента и соответствующий уровень, например $C\ 1s$, $S\ 2p_{3/2}$, $Pt\ 4f_{7/2}$ и т. д. Если нижний индекс не указывается, то имеют в виду наиболее интенсивный пик или усредненный по мультиплету сигнал.

Химические сдвиги уровней атомного остова позволяют различать атомы одного и того же элемента в разном окружении в молекуле или каком-то образце. Эти сдвиги невелики (не превышают нескольких электрон-вольт) и перекрывание линий разных элементов мало вероятно, учитывая, что для большинства из них наблюдается несколько линий. В то же время возможны случайные совпадения пиков химически неэквивалентных атомов одного элемента, так как интервал значений химических сдвигов не столь велик (~ 10 эВ), даже имея в виду минимальную ширину линии (0.2 эВ).

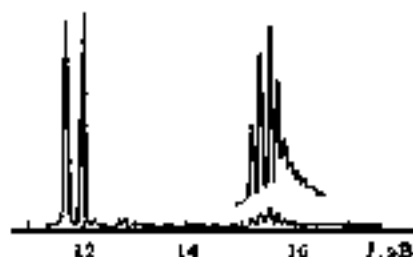
Если при рассмотрении молекулы можно считать, что основные электронные уровни образующих ее атомов сохраняются и смещаются мало, то при образовании химических связей валентные электронные оболочки меняются весьма существенно. Иными словами, если электроны внутренних оболочек относятся в сущности к атомам молекулы и могут быть описаны с помощью аппарата АО, то валентные электроны должны рассматриваться в терминах МО, которые строятся обычно в приближении ЛКАО.

Измеряемые методом ФЭС энергетические характеристики электронов валентных оболочек в молекулах могут интерпретироваться по-разному в зависимости от выбираемого теоретического подхода и приближения. При испускании фотоэлектрона происходит переход из основного электронного состояния исходной молекулы в основное (или иногда в возбужденное) электронное состояние ионизованной молекулы.

16.2.2. Спин-орбитальная связь в молекулах и некоторые другие эффекты

Как и в атомах (см. выше), спин-орбитальная связь может приводить к расщеплению электронных уровней энергии молекул. Например, у парамагнитных молекул (NO , O_2) при высоком разрешении наблюдается слабое расщепление линий фотоэлектронного спектра (~ 1 эВ), обусловленное спин-орбитальной связью неспаренного электрона. В общем случае эта связь для двухатомных и линей-

Рис. 16.5. Фотоэлектронный спектр ND_3 (ионизационный потенциал) при возбуждении $\text{He} (I_{\infty})$



ных многоатомных молекул описывается векторной схемой электронных моментов — орбитального, спинового и полного. Последний выражается через проекции двух первых на ось молекулы формулой

$$\Omega = \Lambda + \Sigma_m, \quad (16.6)$$

где $\Lambda = |M_L|$ — абсолютное значение проекции суммарного орбитального момента; Σ_m — проекция суммарного спинового момента.

У линейных молекул при $\Lambda = 1$ и $\Sigma_m = 1/2$ имеют два состояния: $\Pi_{3/2}$ и $\Pi_{1/2}$, т. е. происходит расщепление сигнала в результате спин-орбитальной связи на два компонента (рис. 16.5). Для нелинейных молекул типа симметричного волчка (при наличии поворотной оси симметрии C_n порядка $n \geq 3$) сигналы могут расщепляться только при ионизации удаленней электрона с вырожденных МО (двукратно e и трехкратно f). Так, например, в ряду молекул RI при $R = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}(\text{CH}_3)_3, \text{SiH}_3$ наблюдается расщепление сигнала, соответственно на 0,66; 0,63; 0,56; 0,55 эВ, причем в случае группы $R \neq \text{H}$ сигнал относится к делокализованной несвязывающей орбитали неподеленной пары яода, частично являющейся также дважды вырожденной e -орбиталью групп $R \neq \text{H}$.

При ионизации молекулы, находящейся в вырожденном электронном состоянии, она также остается в вырожденном состоянии. Спонтанное снятие этого вырождения происходит в результате эффекта Яна — Теллера. Так, например, при образовании иона CH_4^+ удалением электрона в CH_4 с одной из трижды вырожденных орбиталей f_2 вместо одного пика наблюдаются три максимума, а при плохом разрешении — широкая полоса. Ян-теллеровское возмущение дважды вырожденного состояния приводит к появлению двух частей не разрешенных максимумов, т. е. также к уширению полосы. Аналогичное возмущение для линейных молекул называют эффектом Роттера — Теллера.

В связи с крайней неустойчивостью атомов в фотоионизированном состоянии возникает спутанная структура рентгеноэлектронных спектров. Интерпретация спутанной структуры представляет нелегкую проблему, так как могут быть самые разные механизмы возникновения мультиплетности сигналов.

16.2.3. Колебательная структура фотоэлектронных спектров

Для не очень сложных молекул, как в абсорбционных УФ спектрах и спектрах люминесценции, при достаточном разрешении может наблюдаться колебательная структура фотоэлектронных спектров. Имея в виду наличие у молекул (и многоатомных ионов) различных электронно-колебательно-вращательных состояний, соотношение (16.2) для энергии связи электрона в молекуле (на какой-то молекулярной орбитали) можно переписать так:

$$E_{св} = h\nu - E_{кин} = I + \Delta E_{кол} + \Delta E_{вр}, \quad (16.9)$$

где I — энергия адиабатической ионизации, представляющая энергию перехода между основными (нулевыми колебательными) состояниями исходной и ионизованной молекулы, в $\Delta E_{кол}$ и $\Delta E_{вр}$ — возможные при фотоионизации изменения колебательной и вращательной энергии.

Обычно составляющую $\Delta E_{вр}$ не рассматривают, так как вращательная структура фотоэлектронных спектров не наблюдается даже в газе (недостаточное разрешение, большие молекулярные массы).

Кроме понятия адиабатической энергии удаления электрона, вводится также понятие энергии вертикальной ионизации, соответствующей электронному переходу, при котором геометрическая конфигурация (межъядерные расстояния и валентные углы) молекулярного иона неизменна по сравнению с исходной молекулой. Очевидно, что если исходная молекула находится в основном электронно-колебательном состоянии, то энергия вертикальной ионизации может быть равна или превышать энергию адиабатической ионизации, т. е. $\Delta E_{кол}$ равна нулю или положительна.

Строгого правила отбора для Δv колебательных переходов, как и в оптической электронной спектроскопии, в фотоэлектронных спектрах нет, и часто наблюдается хорошо развитая колебательная структура полос. Она видна, например, на рис. 16.5, где при-

веден фотоэлектронный спектр бромоводорода. Соответствующий более низкому значению энергии I дублет интенсивных узких пиков без колебательной структуры относится к ионизации с несвязывающей орбитали Br и обусловлен спин-орбитальной связью (см. разд. 16.2.2). Полоса при более высоких энергиях I относится к ионизации со связывающей орбитали и расстояния между пиками ее структуры соответствуют частоте валентного колебания $\nu(\text{H}-\text{Br})$ ионизованной молекулы. В ФЭС также справедлив принцип Фришха — Кондона, т. е. наиболее вероятны вертикальные переходы.

16.2.4. Интенсивность фотоэлектронных пиков

Строгой теории абсолютных интенсивностей фотоэлектронных спектров нет. Характерной чертой является пропорциональность интегральной интенсивности числу атомов соответствующего элемента (ФЭС) и степени вырожденности орбитали, с которой выбивается электрон. Наблюдаемая интенсивность (I) является сложной функцией многих параметров:

$$I_i = I(F, N_i, \sigma_i, \beta_i, \theta, \lambda_i, K_i, C_i), \quad (16.10)$$

где F — аппаратный фактор, учитывающий чувствительность анализатора энергий электронов и детектора, интенсивность потока фотонов и другие особенности конструкции прибора; N_i — число атомов, испускающих электроны с i -того уровня атома элемента; σ_i — сечение фотоионизации данного электронного уровня; β_i — параметр асимметрии; θ — угол между направлениями вылета фотоэлектрона и ионизирующего излучения; λ_i — эффективная глубина выхода электронов; K_i — параметр, учитывающий наличие оксидов; C_i — фактор, учитывающий ослабление потока фотоэлектронов в загрязняющем поверхностном слое (углеводородном или другом) толщиной d .

Обычно известны не все параметры, входящие в уравнение (16.10), и на практике при количественном анализе используют относительные интенсивности. Параметрами K_i и C_i , а точнее их отношение для двух линий ($i = 1$ и 2), когда $\lambda_i > d$, можно пренебречь, как и постоянным значением F . Таким образом, отношение интенсивности двух линий можно записать в виде

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \cdot \frac{N_1}{N_2} T_{1,2}. \quad (16.11)$$

Параметры асимметрии β_1 , входящие в $T_{1,2}$, для разных уровней и элементов табулированы в специальной литературе (так и значения σ_i); угол θ бывает известен (обычно равен 90°); λ , можно оценить (см. ниже), т. е. $T_{1,2}$ может быть рассчитано.

16.2.5. Глубина выхода фотоэлектронов

При оценке длины свободного пробега λ фотоэлектрона (глубины выхода) на практике обычно предполагают, хотя это и не совсем строго, экспоненциальную зависимость интенсивности $I = f(\lambda)$. Величину λ экспериментально оценивают тогда по ослаблению интенсивности сигнала подложки при напылении на нее пленки известной толщины:

$$I = I_0 \exp(-d/\lambda), \quad (16.12)$$

где I — измеряемая интенсивность; I_0 — интенсивность пика для чистой подложки; d — толщина пленки.

Другой способ заключается в измерении увеличения интенсивности выбранного пика при наращивании толщины пленки образца:

$$I = I_{\infty} [1 - \exp(-d/\lambda)], \quad (16.13)$$

где I_{∞} — интенсивность данного пика для массивного образца ($d \rightarrow \infty$).

Глубина выхода λ зависит, конечно, от характера образца (плотности и упаковки), энергии связи электронов, а значит, и $E_{кин}$, угла эмиссии фотоэлектронов. При фиксированных углах λ дается приближенной функцией $E_{кин}$ ($\lambda \approx E_{кин}^{-1/2}$).

При малых энергиях связи электронов, т. е. больших кинетических энергиях (валентные оболочки), фотоэлектроны могут преодолевать толщину до ~ 10 нм, а при энергиях связи порядка сотен и до 1000 эВ глубина выхода фотоэлектронов не превышает обычно 2–3 нм, а иногда и десятых долей нанометра, т. е. толщины атомных и молекулярных слоев.

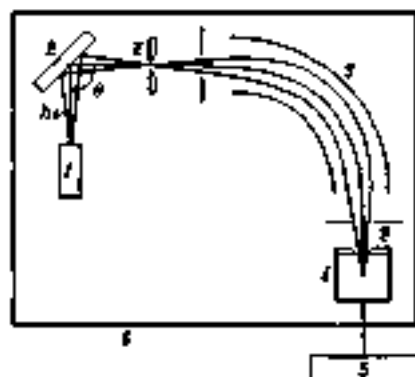
16.3. Техника и методика эксперимента

16.3.1. Аппаратура

Спектрометры, применяемые для получения фотоэлектронных спектров, имеют существенные конструктивные отличия в зависимости от их конкретного предназначения. Однако принцип действия, схема возбуждения и анализа энергий электронов имеют

Рис. 16.6. Принципиальная блок-схема фото(рентгено)-электронного спектрометра:

1 — источник, 2 — образец; 3 — электронный анализатор; 4 — приемник, 5 — регистрирующее устройство; 6 — щитка от внешних полей (магнитного поля Земли)



много общего. На рис. 16.6 показана принципиальная блок-схема фотоэлектронного спектрометра, на которой это можно проиллюстрировать.

Источники. В ЭСХА для возбуждения электронов внутренних оболочек источником излучения служит рентгеновская трубка. Обычно используется монохроматическое излучение $K_{\alpha}Mg$ с энергией 1253,6 эВ или $K_{\alpha}Al$ — 1486,6 эВ. Ширина возбуждающей линии порядка 1 эВ. Если необходимо получить высокое разрешение, используют дополнительную монохроматизацию (кристаллами), что приводит к сужению возбуждающей линии и увеличению разрешающей способности прибора.

В ФЭС внешних электронных оболочек возбуждающим источником УФ излучения является, как правило, резонансная гелиевая лампа (разрядная трубка) с капиллярным коллиматором, направляющим на образец узкий луч света. Используются линии HeI — 21,2 эВ (собственная ширина линии менее 10^{-2} эВ) и HeII — 40,8 эВ.

В ОЭС для возбуждения оже-электронов служит электронная пушка, дающая узкий (менее 10^{-4} м) первичный пучок электронов с энергиями до 5 кэВ. Оже-процесс происходит наряду с эмиссией фотоэлектронов также при использовании рентгеновского излучения, например $K_{\alpha}Al$ или $K_{\alpha}Mg$ в ЭСХА, но спектры оже-электронов можно отличить. В отличие от фотоэлектронов их $E_{кин}$ не зависит от $h\nu$ возбуждающего излучения. Поток возбуждающих фотонов $h\nu$ под определенным углом (обычно $\sim 45^\circ$) падает на образец, помещенный вблизи входной щели монохроматора. Электронный пучок в ОЭС обычно падает вертикально.

Анализаторы. Выбитые электроны поступают через входную щель в электронный анализатор-монокроматор, в котором происходит разделение электронов по скоростям (моментам). Электроны с соответствующей кинетической энергией попадают через выходную щель на детектор.

Анализаторы могут быть с магнитной или электростатической фокусировкой. Последние имеют преимущество в защите от внешних электромагнитных помех, поэтому в современных спектрометрах применяются анализаторы типа электростатического конденсатора. Геометрическая форма анализатора и режим пропускания через него электронов могут быть различны.

Разрешающая способность электростатического анализатора определяется отношением $\Delta E/E_{\text{кин}}$. На практике современные спектрометры позволяют получить разрешение сигналов фотоэлектронов с внутренних уровней до 0,2 эВ, а с внешних уровней до 0,02 эВ, которое бывает достаточно для наблюдения колебательной структуры спектра, т. е. разрешающая способность приборов с источником, дающим узкую линию возбуждающего излучения, имеет порядок $\sim 10^{-3}$.

Приемники. Обычно в качестве детекторов используют фотоэлектронные умножители. Усиленный после детектора сигнал поступает на самописец или через интерфейс на совмещенную с прибором ЭВМ.

Спектр фотоэлектронов получают, сканируя или поле анализатора, или замедляющее поле. Регистрация может проводиться непрерывно или ступенчато (по точкам). Для улучшения отношения сигнала к шуму необходимо усреднение по многократным сканам или увеличение времени счета импульсов в каждой точке. Исполняемые в современных спектрометрах микропроцессоры и мини-ЭВМ управляют работой системы и обеспечивают накопление сигналов, усреднение, сглаживание, разложение сложных контуров на отдельные компоненты, вычитание фона, дифференцирование, интегрирование и другую обработку спектров.

Образцы. Можно получать фотоэлектронные спектры твердых или газообразных (при низких давлениях) образцов; жидкости для исследования замораживают или испаряют. При изучении твердых образцов особенно необходим высокий вакуум для предохранения поверхности от загрязнений адсорбируемыми частицами, иногда необходимо охлаждение.

Даже свежеприготовленные образцы часто оказываются для ФЭС сильно загрязненными. Например, металлические поверхности на воздухе сразу покрываются оксидными пленками, а в вакууме почти всегда по сигналу $C 1s$ обнаруживается пленка масла от вакуумного насоса (этот сигнал бывает полезен и часто используется для калибровочных целей). Специальные камеры для подготовки образцов при спектрометрах позволяют без вынесения на воздух обрабатывать образцы, чистить поверхности ионной или электронной бомбардировкой, менять и т. д.

16.3.2. Стандарты для учета зарядки образцов и калибровки спектрометров

Поверхностный слой образца может заряжаться как положительно, так и отрицательно по отношению к спектрометру, т. е. необходимо учитывать разность потенциалов поверхностного слоя образца и материала спектрометра в виде поправки $\pm E_{зар}$ к измеряемой величине $E_{св}$. Для оценки этой поправки используют различные внешние и внутренние стандарты.

Самым распространенным так называемым внешним стандартом от поверхности является уже упоминавшийся выше сигнал $C 1s$ (285,0 эВ) от углеводородной пленки, образующейся на образце в результате проникновения в спектрометр паров масла от вакуумного насоса, дегазации прокладок и т. д. Иногда в качестве внешнего стандарта на поверхности используют линии от напыленных пленок химически инертных металлов, например $Au 4f_{7/2}$, $Pd 3d_{5/2}$, или адсорбированных ионов аргона.

Применяют также фиксированный стандарт от добавки, в частности, использовались линии $F 1s$ от добавляемого к веществу LiF . Выбор вещества стандарта и способ подготовки пробы требуют особого внимания, так как вообще этот метод менее надежен.

В качестве внутреннего стандарта может быть принят сигнал от какого-то атома в соединении исследуемого ряда, если измеряемая величина $E_{св}$ для этого атома в данном ряду соединений практически не меняется. В этом случае все другие измеряемые значения $E_{св}$ нормируются к значению $E_{св}^{ст}$ выбранного атома-стандарта. Например, в ряду соединений $[P(C_6H_5)_2]_2PtX_2$, где X — различные ацидолиганды, за стандартное значение $E_{св}^{ст}$ принимают энергию связи электрона $C 1s$ в фенильных группах. Если измеренное значение $E_{св}^{ст} = 284,0$ эВ, а значение $E_{св}$ $C 1s$ при отсутствии заряда счита-

ется равным 285,0 эВ, то для получения правильных значений $E_{св}$, например, Pt 4f нужно просто прибавить к измеренным значениям 1,0 эВ.

16.3.3. Комплексные установки и методики

Перспективны экспериментальные установки, объединяющие несколько методов в одном приборе и реализующие, таким образом, комплексный подход к изучению образцов. Это может быть ЭСХА и ОЭС, а дополнительно также ФЭС и некоторые другие методы, например масс-спектрометрия. Сопоставление данных двух-трех разных методов для одного и того же образца (участка поверхности) без его перемещения в камере прибора в условиях высокого вакуума позволяет получать более обширную и разностороннюю информацию, что облегчает интерпретацию результатов.

При необходимости исследовать изменение состава образца в зависимости от глубины проводится послойный анализ, который выполняется при совместном использовании ЭСХА и ОЭС или ОЭС с ионным травлением. Послойные спектры ЭСХА получают при последовательном чередовании травления и регистрации спектра. Большое значение имеет при этом равномерность травления по всему анализируемому участку поверхности, который задается диаметром пучка ионной пушки ($\varnothing \sim 2-3$ мм).

Конструкция ионной пушки, в которой разгоняется поток ионов, например Ag^+ , Kr^+ , обеспечивает высокую скорость травления практически без загрязнения поверхности. В сочетании с высокой чувствительностью детектора электронов быстрое травление позволяет профилировать по глубине слой толщиной до 1000 нм в течение нескольких минут.

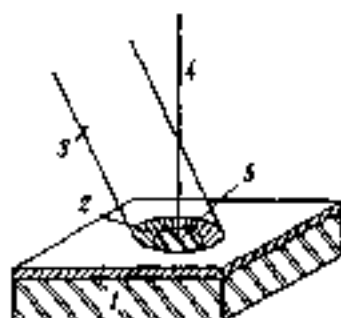


Рис. 16.7. Схема одновременного ионного травления и получения оже-спектров при послойном анализе состава поверхности образца:

1 — образец; 2 — кратер травления; 3 — ионный пучок; 4 — возбуждающий электронный пучок; 5 — амипериметральная точка (перемещается по поверхности)

При использовании ОЭС травление и регистрация спектра проводятся одновременно (рис. 16.7). Образец бомбардируется сфокусированным электронным пучком и анализируются энергии вторичных электронов (ожг), а при одновременном ионном травлении получают послойные профили.

При сканировании электронного пучка, которое также осуществляется достаточно быстро (метод сканирующей электронной микроскопии СЭМ), получают данные о двумерном распределении элементов по площади (растр), а сочетание с ионным травлением позволяет проводить трехмерный анализ поверхностного слоя образца.

16.3.4. Рентгенофлуоресцентные спектрометры

В спектрометрах, предназначенных для качественного и количественного РФА, анализируемые на содержание элементов пробы облучаются рентгеновским излучением от трубок, питаемых генератором высокого и стабильного напряжения и тока. Материалами анодов рентгеновских трубок для определения различных элементов могут служить W, Mo, Cd, Rh и другие металлы. Измеряемые и контрольные пробы (твердые и жидкие) в кюветках, изготовляемых из разных материалов (С, Al, Ni и др.), помещаются в специальное устройство, обеспечивающее их быструю смену и установку в нужное положение, а иногда и вращение вокруг своей оси.

Характеристическое флуоресцентное излучение, даваемое пробой, коллимируется, и параллельный пучок лучей после прохождения через абсорбер (ослабитель) падает на плоский кристалл анализатора. Возможно использование нескольких смесных коллиматоров и ослабителей, а также кристаллов, служащих для спектрального разложения рентгеновского излучения. В асборбимент кристаллов-анализаторов входят LiF, Ge, Si, кварц, графит и ряд других. Дисперсирование излучения кристаллической решеткой с заданной постоянной происходит вследствие его селективного отражения под углом, зависящим от длины волны.

Отраженное от кристалла излучение попадает на детектор. Для коротковолнового излучения используют сцинтилляционные детекторы, например NaI, активированный таллом, а в длинноволновом диапазоне — счетчики Гейгера. Для управления системой, регистрации спектров, выполнения измерений и обработки данных в современных приборах используется микропроцессорная техника и ЭВМ.

Применение методов фотоэлектронной спектроскопии в химии

17.1. Структурно-аналитические применения

17.1.1. Элементный анализ и идентификация соединений

Вся группа методов фотоэлектронной спектроскопии, как и методы рентгеновской спектроскопии (РФА и абсорбционной), может использоваться для идентификации атомов различных элементов, входящих в состав практически любого образца (при соответствующей подготовке). Определению поддаются все элементы, кроме H и He. Особенно широкие возможности открывают методы ЭОХА (РЭС) и ОЭС. Выше, в табл. 16.1, приведены некоторые характерные для элементов значения энергий связей электронов, используемые в целях идентификации.

Когда в образце (в молекуле) имеются атомы разных элементов, спектр представляет суперпозицию спектров элементов, т. е. он аддитивен. Кроме того, для атомов одного и того же элемента их спектр зависит от окружения, т. е. сигналы претерпевают химический сдвиг. По этой причине спектр основных электронов может служить как «отпечаток» для идентификации чистых веществ и качественного анализа смесей, т. е. для идентификации компонентов при использовании поисковых систем и сопоставлении с уже известными спектрами.

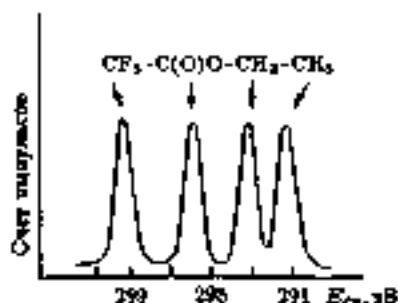


Рис. 17.1. Рентгенофотоэлектронный спектр C_{1s} этилтрифтороацетата

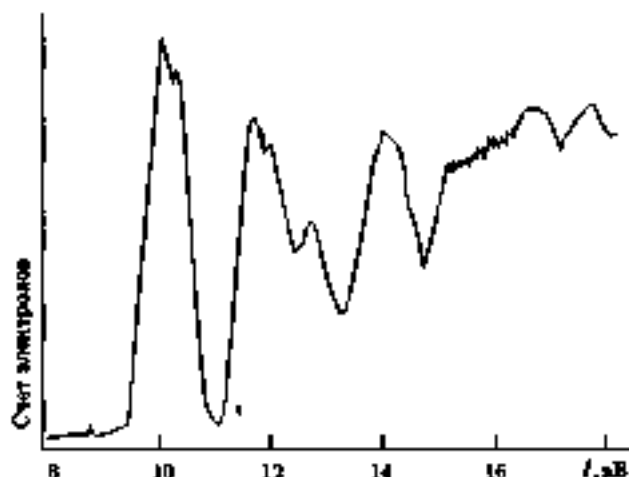


Рис. 17.2. Фотоэлектронный He (I_0) спектр 1,3-диоксана

На рис. 17.1 в качестве примера приведен рентгеноэлектронный спектр C 1s для этилового эфира трифторуксусной кислоты, в котором хорошо видно, что каждому неэквивалентному атому углерода соответствует свой пик, а общая картина спектральной кривой и положение пиков характерны для данного соединения. Фотоэлектронные спектры внешних, валентных электронов, получаемых при ионизации с MO, также специфичны, как это показывает, например, спектр 1,3-диоксана (рис. 17.2), причем их общий вид зависит от строения молекулы обычно даже в большей степени, чем спектр основных электронов.

17.1.2. Структурная информация

Применение методов ФЭС для структурно-группового анализа основывается на том, что значения $E_{\text{св}}$ электронов в функциональных группах и вообще в некоторых структурных фрагментах мало зависят от строения молекулы (образца) в целом. Иными словами, химический сдвиг $\Delta E_{\text{св}}$ определяется, в основном, ближайшим окружением данного атома А, т. е. достаточно характеристичен для функциональной группы (структурного фрагмента). В табл. 17.1 такие данные приведены для некоторых групп. В структурном анализе важно также, что относительная интенсивность максимумов,

Таблица 17.1. Энергии связи электронов $E_{св}$ (эВ) в некоторых функциональных группах (относительно стандарта C 1s $E_{св} = 285$ эВ)

Группа	$E_{св}$, С 1s	Группа	$E_{св}$, N 1s	Группа	$E_{св}$, А 2p
-COOH	289,5	RNO ₂	406,0	Силициды	99-100
-COOM	289,0	NO ₂ ⁺	403,6-404,6	PO ₄ ³⁻	133
R ₂ COH	288,7	NO ₂ ⁻	407-408	Фосфиды	128-130
R ₂ CO	288,0	R ₂ N ⁺	401-402	SO ₄ ²⁻	167-168
CO ₃ ²⁻	289-290	NH ₂	400,4	SO ₃ ²⁻	169-170
Карбиды	282-283	NCS ⁻	398,5	Сульфиды	161-162
		CN ⁻	395,2-399	ClO ₂ ⁻	206-207
		Нитриды	397-398	ClO ₄ ⁻	208-209
				Хлориды	198-200

* А = S, P, Se, Cl.

соответствующих разным группам, пропорциональна их числу в данном соединении.

Таким образом, уже по химическим сдвигам и распределению интенсивности сигналов для основных электронов можно делать некоторые выводы о строении соединений. Помогают при этом и некоторые закономерности, рассматриваемые ниже.

Уже отмечалась связь колебательной структуры полос фотоэлектронных спектров со строением молекул и распределением электронной плотности (см. разд. 16.2.3). По форме и колебательной структуре полос можно делать выводы о характере орбитали, с которой удаляется электрон, не только для двухатомных, но и для некоторых многоатомных молекул. Когда электрон удаляется со связывающей орбитали, то из-за ослабления связи частота соответствующего валентного колебания в ионе будет ниже, чем в исходной молекуле, что и имеет место в примере с бромоводородом (см. разд. 16.2.3). В случае несвязывающих орбиталей ионизация также приводит иногда к появлению колебательной структуры.

Так, например, в фотоэлектронном спектре азимана полоса, обусловленная ионизацией с несвязывающей орбитали неподеленной электронной пары, имеет развитую колебательную структуру с расщеплениями, соответствующими уменьшенной частоте симметричного деформационного (зонтикового) колебания δ_s NH₂. Это подтверждает зависимость валентных углов молекулы от наличия неподеленных пар на атоме азота, а также указывает на то, что ион

NH_3^+ в основном состоянии является практически плоским (валентные углы сильно увеличены по сравнению с нейтральной молекулой).

Если в какой-то вибронной полосе фотоэлектронного спектра обнаруживается увеличение колебательной частоты (расщепление) по сравнению с исходной молекулой, то можно объяснить это ионизацией с участием связывающей (разрыхляющей) орбитали, локализованной на фрагменте, к которому относится колебание, и судить о структуре данного фрагмента.

Сложную картину представляют фотоэлектронные спектры комплексов переходных металлов. В связи с наличием d -электронов в них значительно сильнее, чем у молекул с замкнутыми оболочками, релаксационные эффекты, а порядок расположения уровней у иона и молекулы может быть разным. Для разумной интерпретации спектров этих комплексов необходимо сопоставление их в рядах родственных соединений. Важным моментом при изучении фотоэлектронных спектров комплексов является также то, что d -электроны сильнее возбуждаются линией He (II), чем He (I_α), в отличие от s - и p -электронов. Поэтому в спектре, возбуждаемом линией He (II), полосы, относящиеся к ионизации с d -орбиталей, интенсивнее, чем в спектре того же образца, возбуждаемом линией He (I_α).

17.1.3. Количественный анализ

Рассматриваемые методы обладают чрезвычайно высокой чувствительностью, но как аналитические методы используются, в основном, для количественного определения состава поверхностных слоев. Относительные и абсолютные пределы обнаружения элементов в оже-спектроскопии, например, составляют соответственно 10^{-1} – $10^{-2}\%$ и 10^{-12} – 10^{-14} г. Метод ОЭС имеет также преимущества в высоком пространственном разрешении, обеспечивающем возможность проведения тонкого локального анализа.

Хотя ЭСХА несколько уступает ОЭС, но также характеризуется относительным пределом обнаружения 0,1–1% при абсолютном пределе порядка $\sim 10^{-3}$ г. Это позволяет анализировать атомные и молекулярные слои и при этом определять элемент, один атом которого в соединении приходится на 100–200 и более атомов других элементов, например Co в сплаве V_{12} (в молекуле один атом Co и 180 атомов других элементов).

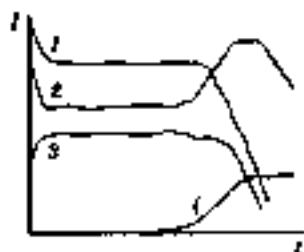


Рис. 17.3. Зависимость интенсивности I рентгеноэлектронных линий (1 — C 1s; 2 — O 1s; 3 — Si 2p; 4 — Al 2p) от времени полного травления образца пленки на алюминиевой подложке (t)

При определении концентрации элементов по глубине образца последовательно удаляют его тонкие верхние слои ионным травлением. На рис. 17.3 показано, например, изменение интенсивности линий рентгеноэлектронного спектра в зависимости от времени ионного травления полимерной пленки, содержащей Si, C, O, нанесенной на алюминиевую подложку. Первоначально наблюдается падение интенсивности линий C 1s и O 1s, связанное с удалением слоя загрязнений. Для пленки характерно постоянное содержание компонентов. После травливания большой толщиной пленки наблюдается падение интенсивности линий C 1s и Si 2p. Изменение интенсивности линий O 1s характеризует травливание оксида Al_2O_3 на подложке, когда линия Al 2p растет.

Количественный анализ состава поверхности изучаемого образца основывается на использовании уравнения (16.11) для определения отношения концентраций N_1/N_2 . Относительная погрешность обычно не превышает 20%, но иногда из-за неточности используемых значений σ_i , а также в связи с пренебрежением фактором C_i может быть значительно больше (до 100%). Для более точного нахождения N_1/N_2 используют метод градуировочных кривых, представляющих зависимости I_1/I_2 от известных отношения N_1/N_2 . Для построения таких кривых берутся относительные интенсивности, полученные на приборе с тем же аппаратурным фактором F , что и у спектрометра, используемого в анализе.

17.2. Теоретическое моделирование и объяснение химических сдвигов

Существуют три основных модели, или подхода, к расчетам энергий связи электронов и объяснению химических сдвигов. Первый подход основывается на оценке эффективных зарядов атомов и со-

поставлены их разности с химическими сдвигами для отдельных образцов. В самой грубой модели для оценки зарядов используется просто шкала электроотрицательностей. Например, заряд на атоме $\text{Ni}(\text{II})$ в комплексах оценивают как разность электроотрицательностей атома и присоединенных к нему лигандов. Даже такая оценка удовлетворительно отражает разности зарядов и ход изменения химических сдвигов, а полуэмпирические методы крайтовой химии (ППДП, ЧПДП и др.) позволяют получить существенно лучшие результаты.

Согласно упрощенной параметрической модели сферических зарядов энергия связи внутреннего электрона, зависящую от эффективного заряда данного атома и взаимодействий с зарядами других атомов, представляют при выбранном уровне отсчета энергии в виде

$$E_{\text{св}} = kq + \sum_i (q_i/R_i), \quad (17.1)$$

где $k = (e^2/r)$ — константа кулоновского взаимодействия¹⁾; r — средний радиус валентной оболочки; q — эффективный заряд данного атома; q_i — эффективные заряды других (i -тых) атомов; R_i — расстояние между данным и i -тым атомами.

Зависав это выражение для энергии связи электрона в атоме исследуемого вещества и эталона, можно получить разность для химического сдвига

$$\Delta E_{\text{св}} = \Delta E(q) + \Delta V, \quad (17.2)$$

где слагаемые представляют собой разность первых и вторых членов выражения (17.1), при этом ΔV называют энергией маделунговского взаимодействия.

Для ионной связи химический сдвиг сигнала по отношению к свободному атому выражают как

$$\Delta E_{\text{св}} = q(1/r - \alpha/R), \quad (17.3)$$

где α — постоянная Маделунга; R — расстояние между ядрами противоположно заряженных ионов.

Расчетанные по формуле (17.2) значения химических сдвигов могут сильно отличаться (до десятков электрон-вольт) от полученных экспериментально. Существенное улучшение сходности да-

¹⁾ В атомных единицах $k = e \equiv h \equiv c_0 \equiv 1$.

ят учет изменения энергии релаксации, т. е. дополняют уравнения (17.2) членом $\Delta E_{\text{рел}}$.

$$\Delta E_{\text{св}} = \Delta E(q) + \Delta V + \Delta E_{\text{рел}}. \quad (17.4)$$

Согласно предложенным моделям, энергия релаксации складывается из двух составляющих — внутриатомной, которая определяется взаимодействием «дырки» во внутренней оболочке с электронами данного атома, и межатомной, определяемой взаимодействием «дырки» с электронами окружающих атомов. Вторая составляющая важна только для конденсированных фаз. Релаксационный потенциал оценивают по разности энергий молекулы и иона, рассчитываемой с помощью полумпирических методов квантовой химии.

Второй подход использует теорему Кулмэна, утверждающую примерное равенство орбитальной энергии и энергии связи $E_{\text{св}}$ электрона. Сравнение экспериментальных данных ФЭС по химическим сдвигам с полученными в результате квантово-механических расчетов орбитальными энергиями позволяет более обоснованно интерпретировать спектр, т. е. проводить отнесение пиков, а также оценивать делаемые в расчетах допущения. В то же время рассчитанные значения энергии обычно плохо согласуются с большими абсолютными значениями $E_{\text{св}}$. Можно лишь надеяться, что относительные значения, т. е. разности рассчитанных энергий, правильно отражают различия энергий связи, т. е. химические сдвиги $\Delta E_{\text{св}}$ для изучаемых объектов. Полумпирические методы квантовой химии даже для молекул, образованных атомами элементов первого ряда, не только не дают количественного соответствия рассчитанных энергий МО и энергий связи электронов, но иногда приводят к неправильному порядку относительного расположения уровней энергии.

В третьем, наиболее строгом подходе энергии связи электрона представляют, в отличие от теоремы Кулмэна, как разности полных энергий молекулы и иона, получающиеся при удалении электрона. Этот подход следует применять только при условии проведения полных неэмпирических квантово-механических расчетов (*ab initio*).

Наиболее широко и успешно применяется пока первый подход, так как существуют достаточно простые и доступные методы оценки эффективных зарядов, а также учета поправок на релаксационные эффекты, позволяющие объяснять наблюдаемые химические сдвиги и даже удовлетворительно предсказывать их.

17.3. Некоторые закономерности и корреляции химических сдвигов

17.3.1. Связь с эффективным зарядом и степенью окисления

Как следует из уравнения (17.1) и показано экспериментально, $\Delta E_{св}$ коррелирует с эффективным зарядом атома q . В качестве примера на рис. 17.4 показана зависимость $\Delta E_{св}$, $2p_{3/2}$ от заряда атома Fe. Заряды атомов или рассчитываются (по электроотрицательностям или полуэмпирическими и неэмпирическими методами квантовой химии), или находятся из сдвигов линий эмиссионных рентгеновских спектров.

Возможны, однако, отступления даже от общности хода изменения значений q и $\Delta E_{св}$, так как существенное влияние на химический сдвиг оказывает величина ΔV (уравнение (17.2)), поэтому правильнее последовательно проводить корреляцию заряда с величиной $\Delta E_{св} - \Delta V$. Разделение суммарного химического сдвига на вклады от эффективного заряда и от потенциала Маделунга имеет смысл прежде всего для ионных соединений. В молекулах сдвиги коррелируют с молекулярным электростатическим потенциалом, который, в отличие от эффективного заряда, является не условной, а измеряемой физической величиной.

На основании корреляционных соотношений типа (17.1) с эмпирически найденными параметрами (k и другие) проводят и расчеты зарядов q_i на атомах по измеренным химическим сдвигам $\Delta E_{св}$. Получаемые в рамках метода наименьших квадратов значения зарядов удовлетворительно согласуются с величинами, рассчитываемыми полуэмпирическими методами квантовой химии.

Поскольку химический сдвиг линии для внутренних уровней атома A в соединении пропорционален эффективному заряду A , а заряд растет с увеличением степени окисления, то очевидно, что химический сдвиг коррелирует в с последней. Чем выше положительная степень окисления, тем больше сдвиг в сторону более высоких значений $E_{св}$ (положительный сдвиг). При отрицательных степенях окисления наблюдается сдвиг в сторону меньших значений $E_{св}$ (отрицательный сдвиг). Если характер окружения данного атома в соединениях, где он имеет разную степень окисления, меняется слабо, т.е. соседние группы или лиганды одноваловы, то с

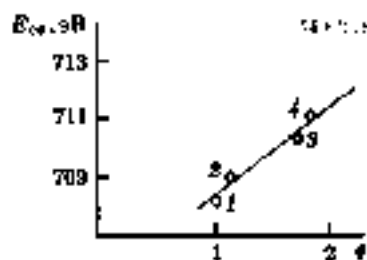


Рис. 17.4. Зависимость энергии связи $E_{2p_{3/2}}$ Fe от формального заряда q на атоме железа:
 1 — $Fe(C_2H_5)_2$; 2 — $K_4[Fe(CN)_6]$; 3 — $K_3[Fe(CN)_6]$; 4 — $Na_2[Fe(CN)_5NO]$

ростом степени окисления на единицу химический сдвиг увеличивается примерно на 1 эВ, во всяком случае наблюдается примерно линейная зависимость E_{2p} от степени окисления.

Такую зависимость можно проследить для соединений, рассмотренных на рис. 17.4, где точкам 2 и 3, например, соответствуют степени окисления Fe(II) и Fe(III). В комплексе $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ (точка 4) в зависимости от заряда нитрозогруппы NO (положительный; нулевой — группа нейтральна; отрицательный) атом железа может иметь степень окисления (II), (III) или (IV). Судя по химическому сдвигу Fe $2p_{3/2}$ (711,0 эВ, в отличие от 710,0 эВ для $K_3[Fe(CN)_6]$ и 708,7 для $K_4[Fe(CN)_6]$), степень окисления железа в комплексе равна (IV). Это указывает и на то, что заряд нитрозогруппы отрицательный.

В положительных ионах металлов электроны остова сильнее притягиваются ядром, так что энергия связи электронов в оксидах, солях и т. п. выше, чем в нейтральных атомах металлов. В соединениях углерода также наблюдаются, как видно на рис. 17.1, разные линии C 1s в зависимости от окружения атомов углерода (электроотрицательности заместителей).

Хотя химический сдвиг коррелирует с состоянием окисления атома элемента в образце, иногда из-за малых значений сдвигов бывает трудно определить их характерные неперекрывающиеся интервалы для каждой степени окисления того или иного элемента в разных образцах. Например, в молекулах $Mo(CO)_4(PPh_3)_2$, $MoCl_2(CO)_3(PPh_3)_2$, $MoCl_4(PPh_3)_2$ и $MoCl_3O(PPh_3)_2$, в которых формально степени окисления Mo равны соответственно (0), (II), (IV) и (V), энергии связи Mo $3d_{5/2}$ -электронов найдены равными 230,9; 232,7; 235,3 и 235,5 эВ, т. е. по крайней мере степени окисления (IV) и (V) надежно по химическим сдвигам определить нельзя.

17.3.2. Аддитивность химических сдвигов

Химический сдвиг для атома данного элемента A при данной степени окисления зависит, как уже отмечалось, главным образом, от его ближайшего окружения. Положительный сдвиг $\Delta E_{\text{св}}$ увеличивается с ростом электроотрицательности заместителей B_i при атоме A , поэтому при интерпретации фотоэлектронных спектров полезно использовать известные ряды, характеризующие относительную электроотрицательность атомов и групп.

Кроме того, общий химический сдвиг $\Delta E_{\text{св}}^A$ приближенно можно считать аддитивной величиной, т. е. представить в виде суммы:

$$\Delta E_{\text{св}}^A = \sum_i \Delta E(A - B_i), \quad (17.5)$$

где $\Delta E(A - B_i)$ — вклад, обусловленный связью $A - B_i$. При всей ограниченности таких схем применение их в РЭС оправдывается возможностью экспериментальной оценки сдвига внутреннего уровня атома в различных окружениях и анализа ряда находимых экспериментально закономерностей.

В табл. 17.2 приведены, например, инкременты ΔE для расчета $\Delta E_{\text{св}}$ C 1s в алифатических соединениях относительно стандарта $E_{\text{св}}^{\text{C}} = 285$ эВ. Рассчитанные по схеме с этими инкрементами значения сдвигов удовлетворительно согласуются с экспериментальными. Так, для трифторацетона CF_3COCH_3 рассчитанные сдвиги энергий связи C 1s атомов углерода (слева направо) равны 8,4; 3,8; 0,3, а экспериментально найденные — 7,8; 3,7; 0,4 эВ.

Таблица 17.2 Инкременты $\Delta E(\text{C}-B_i)$ для $\Delta E_{\text{св}}$ C 1s*

B_i	ΔE , эВ	B_i	ΔE , эВ
$-\text{CH}_n\text{R}_m$	-0,1	$-\text{O}^-$ или OM	0,6
$-\text{CH}_n\text{F}_m$	0,3m	$-\text{OR}$	1,6
$-\text{CH}_n\text{Cl}_m$	0,2m	$=\text{O}$	3,0
$-\text{CH}_n(\text{OR})_m$	0,2m	$=\text{S}$	1,1
$-\text{CH}_n(\text{NH}_2)_m$	0,0	$-\text{NH}_2$	0,6
$-\text{CH}_2(\text{COOX})$	0,6m	$-\text{F}$	2,7
$-\text{COX}$	0,3	$-\text{Cl}$	1,5
$-\text{COOX}$	2,3	$-\text{Br}$	1,1

* $E_{\text{св}}^{\text{C}} = 285$ эВ и по заданию при $B_i = \text{H}$ инкремент $\Delta E = 0,0$; R — углеводородный радикал или H; M — металл; X — CH_3 , CF_3 , OR, Cl.

Аддитивные схемы с найденными экспериментально поправками предложены для расчета химических сдвигов линий в соединенных многих элементах, и надо отметить, что величины $\Delta E(A-B_i)$ для разных A , но одинаковых B_i , коррелируют между собой (коэффициенты корреляции $\sim 0,95$).

17.3.3. Корреляция химических сдвигов с данными других методов

Поскольку химический сдвиг в РЭС или энергия связи внутренних электронов зависит от всего распределения электронной плотности в окружении данного атома, то естественно ожидать, что эти характеристики будут связаны с данными других методов, также характеризующими электронную структуру, в частности, с параметрами спектров ЯМР, ЯКР и Мессбауэра (ЯГР) рассматриваемых ниже.

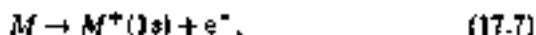
Действительно, существует корреляция между химическими сдвигами δ в ЯМР спектроскопии и ΔE_{cv} в РЭС, что можно пояснить следующим образом. Для ядра A δ_A определяется разностью констант $\Delta\sigma_A$ в стандарте и образце. Поскольку внутренние электронные оболочки практически не меняются от соединения к соединению, при расчете диамагнитного экранирования $\Delta\delta_A$ их можно не учитывать. Влияние электронов атомов X_i , связанных с A , можно учесть введением создаваемого ими потенциала, обратно пропорционального расстоянию R_i между X_i и A . Тогда с учетом уравнений (17.1) и (17.2) можно прийти к выражению

$$\Delta\sigma_A = \left[-\Delta E_{cv} + e^2 \Delta \sum_i (q_i / R_i) \right] / (3\pi c^2), \quad (17.6)$$

которое полезно для расчета $\Delta\sigma_A$ по экспериментальным значениям ΔE_{cv} и отражает связь ΔE_{cv} с σ_A , хотя она может быть более сложной.

Найдены также корреляции, например, между энергиями связи E_{cv} электронов и частотами спектров ЯКР, отражающими градиент электрического поля на ядре Cl, в соединениях хлора. Хотя и не с очень высокими коэффициентами корреляции, обнаружены также линейные зависимости между изомерными сдвигами δE в мессбауэровских спектрах соединений Fe и Sn и химическими сдвигами ΔE_{cv} в РЭС.

Химические сдвиги $\Delta E_{\text{св}}$ в РЭС сравнимы с теплотами химических реакций, и может быть установлена корреляция между ними. Так, например, энергия процесса типа

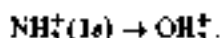


где M — молекула; M^+ — ион, получающийся при удалении внутреннего $1s$ -электрона атома (указано в скобках), равна величине $E_{\text{св}}$ (ион).

Можно сделать предположение, что вследствие релаксации электронов в $M^+(1s)$ атом с удаленным электроном после заполнения вакансии $1s$ как бы становится атомом элемента с порядковым номером на единицу больше. Например, после процесса типа (17.7)



имеем переход



Заселенность орбиталей в NH_3^+ после релаксации электроном близка к заселенности орбиталей в OH_3^+ . Поэтому можно ожидать, что энергия связи электронов $E_{\text{св}}$ N $1s$ в молекуле NH_3 приблизительно равна энергии перехода $\text{NH}_3^+ \rightarrow \text{OH}_3^+$. С использованием такого подхода, известного как метод эквивалентных оснований, установлена связь между термодинамическими величинами (теплотами соответствующих реакций) и химическими сдвигами линий C $1s$, B $1s$, N $1s$, O $1s$, P $2p$, S $2p$.

Найдены также другие корреляции химических сдвигов $\Delta E_{\text{св}}$, например, со средством к протону и т. д.

17.4. Адсорбция, катализ и другие области применения

Методы рентгено- и фотоэлектронной спектроскопии в применении к явлениям адсорбции позволяют изучать и решать ряд проблем. С одной стороны, это идентификация продуктов на адсорбенте, исследование электронной структуры адсорбатов в зависимости от строения адсорбента и каждой из энергетических характеристик взаимодействия адсорбат — адсорбент. С другой стороны, это определение мест локализации адсорбированных молекул, поверхность

ной концентрации, степени покрытия поверхности, изучения кинетики адсорбции или каталитической реакции, выяснение механизмов адсорбции и каталитического действия металлов и сплавов и т. д.

При физической адсорбции или образовании хемisorбционной связи происходит сдвиг в спектрах фотоэлектронов. Изменение энергии связи электрона на i -том уровне можно представить в виде

$$\Delta E_{св. i} = E_{i(газ)} - E_{i(адс)}. \quad (17.8)$$

где $E_{i(газ)}$ — энергия связи i -того уровня молекулы в газе; $E_{i(адс)}$ — энергия того же уровня в адсорбированной молекуле. К величине $E_{i(адс)}$ нужно прибавить еще работу выхода электрона для образца, покрытого адсорбатом (φ_A), которой раньше пренебрегали, но здесь $E_{i(газ)}$ определяется по отношению к уровню вакуума в это делать нельзя. При физической адсорбции сдвиги обусловлены, главным образом, изменением межатомной энергии релаксации $E_{рел}$ при переходе молекулы из газообразного в конденсированное состояние. Таким образом, адсорбционный химический сдвиг, т. е. общее изменение энергии уровня при адсорбции, можно определить по формуле

$$\Delta E_i = \Delta E_{св. i} + \Delta E_{рел} + \varphi_A. \quad (17.9)$$

Первое слагаемое обусловлено хемisorбционной связью. Энергии релаксации валентных и внутренних уровней адсорбата находят с помощью модельных представлений и расчетов. Чтобы избежать сложностей, связанных с определением величины φ_A , обычно анализируют разностные спектры, вычитая из спектров адсорбат + адсорбент спектры адсорбента.

При адсорбции молекулы определенным образом ориентируются и фиксируются на поверхности адсорбента. Это приводит к тому, что интенсивность I фотоэлектронных спектров валентных оболочек зависит от ориентации МО относительно угла падения и вектора поляризации ионизирующего излучения, а также от направления выхода фотоэлектрона. Угловую зависимость I в ФЭС используют как для идентификации валентных орбиталей, так и для определения способа координации и геометрии расположения молекул на субстрате. Показано, например, что молекулы СО при адсорбции на Ni координируются перпендикулярно поверхности металла, а при адсорбции на Pt угол зависит от кристаллографической грани: для плоскости (111) он прямой, а для (110) почти на 30° меньше.

В катализе очень важно знание поверхностного состава катализатора и установление зависимостей его активности от состава, а состава — от температуры и других условий реакции. Эти проблемы успешно решаются рассматриваемыми здесь методами. Обычно поверхностный состав катализаторов существенно отличается от объемного даже до проведения каталитической реакции. Обогащение поверхности какими-то элементами, например переходными металлами, может сильно влиять на каталитическую активность. Так, при исследовании катализатора Ni—Zn—H, в котором содержание Ni на поверхности зависит от времени термической обработки, найдена прямая зависимость его активности от роста поверхностного содержания Ni. Иногда, однако, максимум каталитической активности соответствует сравнительно узкому интервалу изменения концентрации какого-то компонента.

Большое значение для понимания механизмов катализа, эффектов промотирования и отравления катализаторов имеет сопоставление поверхностного состава до и после каталитической реакции. В последнее время исследования модельных и реальных катализаторов показали особенно высокую эффективность комплексного применения методов РЭС и ОЭС. Хотя в ФЭС при двукратной (и более) ионизации возрастает роль трудно учитываемых многоэлектронных процессов, этот метод даже при простых подходах и интерпретации результатов позволяет получить очень важные и обширные данные при выяснении причин промотирования и отравления катализаторов.

Так, например, в реакциях гидрирования — дегидрирования углеводородов на платиновых катализаторах отношения интенсивностей спектров O (515 эВ) и Pt (237 эВ) установлен неожиданный промотирующий эффект хемосорбированного кислорода, тогда как окисление Pt приводило к дезактивации катализатора.

В качестве другого примера приведем результаты исследования с применением РЭС, ОЭС и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) причины потерь активности катализатора — триоксида молибдена на подложке из оксида алюминия, который применяется для удаления серы из газа, выходящего в процессе дегидации каменного угля. Методика ЭСХА и ФЭС сначала получают обзорные прямые спектры фото- и оже-электронов образцов свежеприготовленного и отработанного катализатора. Приведенные на рис. 17.5, а полные спектры ЭСХА показывают наличие в обоих образцах алюминия,

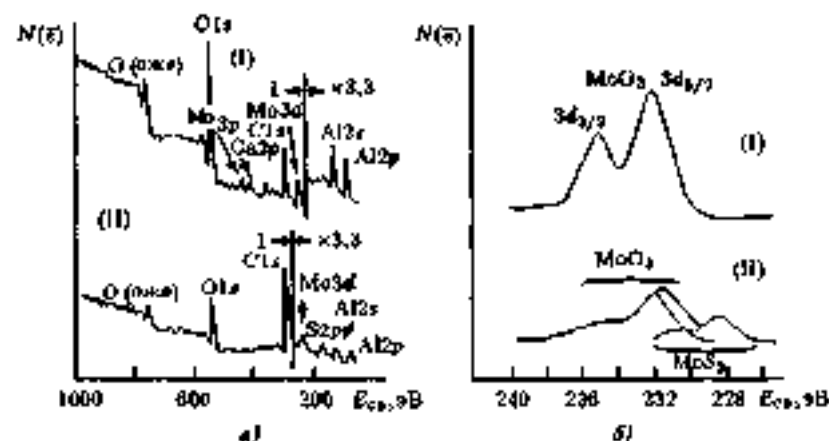


Рис. 17.5. Спектры фотоэлектронов свежеприготовленного (I) и отработанного (II) катализатора (MoO_3 на подложке Al_2O_3):

а — полный спектр ЭОХА + оже; б — участок спектра ЭОХА высокого разрешения

кислорода, молибдена и углерода. Сигнал углерода сильнее в спектре отработанного катализатора, а сигналы молибдена — в спектре свежеприготовленного. На отработанном катализаторе имеется также сера.

На рис. 17.5, б показаны спектры высокого разрешения пиков $Mo\ 3d$. В спектре свежеприготовленного образца энергии связи электронов характерны для триоксида MoO_3 , а спектр отработанного катализатора указывает на наличие двух соединений молибдена MoO_3 и MoS_3 . На основании этих данных можно предположить два механизма отравления катализатора: либо образование по всей поверхности слоя углерода, либо формирование на активной поверхности MoO_3 слоя MoS_3 .

С целью выяснения, какой из механизмов имеет место, применили СОМ. Оказалось, что молибден распределен по подложке сравнительно равномерно. Сера локализована на небольших участках, главным образом, в местах повышенного содержания молибдена (рис. 17.6). Углерод распределен из поверхности равномерно (на рисунке не показано). Таким образом, отравление катализатора происходит в результате покрытия его углеродной пленкой, а не химической дезактивации.

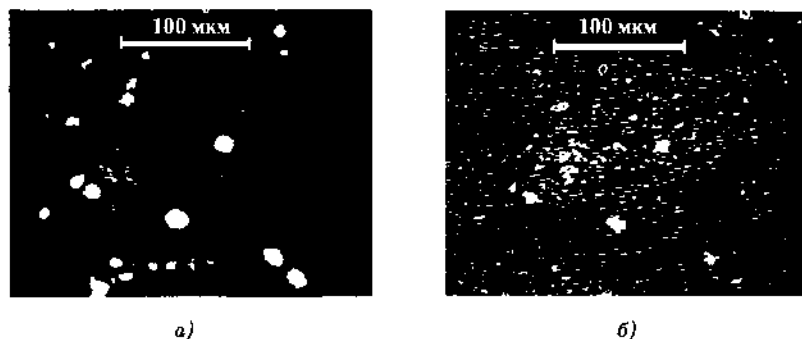


Рис. 17.6. Оже-изображения локализации серы (а) и молибдена (б) на поверхности отработанного катализатора

Методы рентгено- и фотоэлектронной спектроскопии с успехом могут применяться для изучения явлений коррозии, отжига и т. п., связанных с окислением металлов и сплавов, а также диффузии, сегрегации элементов, например, на изломах при термической обработке и т. д. Широко используются рассматриваемые методы в современной микроэлектронике, открывая уникальные возможности контроля качества и обнаружения неисправностей устройств с атомно-молекулярными проводящими и непроводящими слоями, в физике твердого тела, при изучении зонной структуры вещества, в биологии и других областях науки и техники.

Контрольные вопросы и задания

Глава 16

1. В чем основные отличия рентгеноэлектронных (ЭСХА) и фотоэлектронных (УФЭС) спектров?
2. Какова кинетическая энергия фотоэлектрона, испускаемого с $C\ 1s$ -орбитали ($E_{св} = 294$ эВ) под действием излучения $K_{\alpha}Al$ с энергией кванта $E_{\gamma} = 1487$ эВ? Какая будет скорость у этого фотоэлектрона?
3. Какую энергию связи имеет электрон, если под действием излучения с длиной волны $\lambda = 58,4$ нм He (I) он испускается с кинетической энергией $E_{кин} = 11,75$ эВ?

4. В чем суть релаксационного оже-процесса и рентгеновской флуоресценции?
5. Чем характеризуются рентгеновские спектры поглощения, каковы их параметры?
6. Дайте определение химического сдвига в рентгено- и фотоэлектронной спектроскопии.
7. Какими параметрами характеризуются фотоэлектронные спектры молекул? Что такое потенциалы или энергии адиабатической и вертикальной ионизации?
8. От чего зависит интенсивность фотоэлектронных пиков?
9. Как определяется глубина выхода фотоэлектронов?
10. Каковы отличительные особенности аппаратуры для различных методов рентгеновской и фотоэлектронной (включая оже-) спектроскопии?

Глава 17

11. Охарактеризуйте аналитические возможности методов рентгено- и фотоэлектронной спектроскопии.
12. Как энергия связи электрона $E_{св}$ на некотором уровне зависит от эффективных зарядов данного атома и окружающих атомов?
13. В чем суть основных подходов к объяснению химических сдвигов в фотоэлектронных спектрах?
14. Как коррелирует химический сдвиг в ЭСХА со степенью окисления атома элемента?
15. В чем состоит аддитивность химических сдвигов?
16. Что такое адсорбционный химический сдвиг, как он выражается?
17. Какие преимущества дает комплексное применение методов ЭСХА, ОЭС и СОМ при изучении поверхностей (в катализе, микроэлектронике и т. д.)?

Часть седьмая

Методы магнитного резонанса

Атомные ядра и электроны, имея определенный электрический заряд, могут обладать и некоторым магнитным моментом, причем у ядра он примерно на три порядка меньше, чем у электрона. Молекула как система, состоящая из этих заряженных частиц, также может характеризоваться вектором магнитного момента, который связан, главным образом, с орбитальными и спиновыми движениями электронов. Еще одной характеристикой молекулы является тензор магнитной восприимчивости. Этими свойствами и определяются явления, происходящие при нахождении молекулы в магнитном поле. К важнейшим физическим методам исследования, связанным с изучением результатов взаимодействия молекул вещества с постоянным и переменным внешними магнитными полями, относятся методы радиоспектроскопии — ядерный магнитный резонанс (ЯМР) и электронный парамагнитный резонанс (ЭПР).

Открытие эффектов магнитного резонанса произошло в середине 40-х годов. В 1944 г. советский физик Е. К. Завойский впервые наблюдал поглощение электромагнитных радиоволн парамагнитным веществом, т. е. ему принадлежит заслуга создания метода ЭПР. Большой вклад в развитие этого метода внесли в дальнейшем также В. М. Козырев, Д. Нисрам и многие другие ученые. Что касается изучения переходов между ядерными эвановскими уровнями в магнитном поле и разработки метода ядерного, в частности, протонного магнитного резонанса (ПМР) в конденсированных средах, то впервые в 1946 г. это независимо выполняли американские физики Ф. Влох и Э. М. Парселла со своими сотрудниками. Конструирование и серийный выпуск промышленностью ПМР-спектрометров относится к середине 60-х, а ЭПР-спектрометров — к середине 60-х годов. Для спектроскопии ЯМР на других, отличных от протонов, ядрах приборы высокого разрешения стали производиться в 60–70-х годах. Бурное развитие и совершенствование экспериментальных и расчетных методов ЯМР и ЭПР на базе современной техники и ЭВМ за последние десятилетия привели к широкому и плодотворному их внедрению в химические исследования.

Спектроскопия ЭПР применяется не столь широко, так как этим методом могут исследоваться лишь объекты, обладающие парамагнитным моментом, т. е. частицы (молекулы, радикалы, ионы и др.) с не равным нулю суммарным электронным спином, парамагнитные центры в кристаллах и т. д. При наличии эффекта ЭПР из спектра получают ценнейшую информацию о структуре и динамике изучаемых систем.

Хотя методы ЯМР и ЭПР основываются на одних и тех же принципах изучения резонансных переходов между Зеемановскими уровнями спиновых систем, количественные различия в абсолютных значениях магнитных моментов и их знаках, а также различный характер изучаемых объектов и решаемых задач обусловили то, что эти методы развивались практически независимо. В результате они существенно различаются в теории и экспериментальной воплощении. В то же время, есть ряд аспектов, где явления ядерного и электронного магнитного резонансов тесно взаимодействуют. Это прежде всего методы множественного резонанса, например двойного электрон-ядерного резонанса (ДЭЯР), а также химическая поляризация ядер в электронах и т. д.

Спектроскопия ЯМР (основы теории)

18.1. Физические принципы метода

18.1.1. Магнитный момент ядра и его взаимодействие с магнитным полем

Атомное ядро состоит из протонов и нейтронов, обладающих спином $1/2$, и может также иметь отличный от нуля результирующий спин I , т. е. угловой момент количества движения, характеризуемый вектором $p = \hbar I$, где $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h — постоянная Планка. Отсутствие или наличие спина ядра и его значение определяются числом протонов и нейтронов, т. е. связаны с такими характеристиками ядра, как его заряд (порядковый номер элемента), равный сумме зарядов протонов, и массовое число (сумма масс протонов и нейтронов). Различают три вида зависимости ядерного спина от этих величин.

1. При четных значениях заряда и массового числа, т. е. при четных числах протонов и нейтронов, ядерный спин $I = 0$, например, у таких очень распространенных изотопов, как ^{12}C , ^{16}O , ^{32}S и др.

2. У всех элементов с нечетным массовым числом при любом порядковом номере, т. е., когда числа протонов и нейтронов разной четности, ядра имеют полуцелочисленный спин: $I = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$, например, у изотопов ^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{17}O , ^{19}F , ^{27}Al , ^{31}P и др.

3. При четном массовом числе и нечетном заряде, т. е. нечетном числе как протонов, так и нейтронов, ядро обладает целочисленным спином: $I = 1, 2, 3, \dots$, например, у изотопов ^2H , ^{10}B , ^{14}N , ^{30}P и др.

Согласно законам классической электродинамики, вращение электрически заряженной частицы вокруг некоторой оси создает магнитное поле, совпадающее по направлению с осью вращения. Такая система характеризуется магнитным моментом, пропорциональным угловому моменту количества движения, и эту модель можно использовать для положительного заряженного атомного ядра.

Магнитный момент протона, называемый ядерным магнетонаном,

$$\beta_n = \frac{e\hbar}{2m_p c}, \quad (18.1)$$

где e — заряд; m_p — масса протона; c — скорость света; $\beta_n = 5,05 \times 10^{-27} \text{ А} \cdot \text{м}^2$. Для ядер, обладающих спином, пропорциональность магнитного момента угловому моменту количества движения выражается соотношением

$$\mu_n = \gamma_n \mathbf{P} = \gamma_n \hbar \mathbf{I}, \quad (18.2)$$

где коэффициент пропорциональности γ_n называется гиромагнитным или магнетомеханическим отношением ядра (отношение магнитного момента к угловому)

Ядерный магнитный момент может быть выражен также через так называемый ядерный g -фактор, представляющий безразмерную постоянную g_n , и ядерный магнетон β_n :

$$\mu_n = g_n \beta_n \mathbf{I}, \quad (18.3)$$

а в единицах ядерного магнетона имеем скалярный магнитный момент, по определению равный $\mu_n = g_n \mathbf{I}$.

Значения \mathbf{I} , γ_n , g_n определяются природой ядра и представляют табулируемые константы. Магнитные свойства ядер некоторых изотопов приведены в табл. 18.1.

Таблица 18.1. Магнитные свойства некоторых ядер

Изотоп	Естественное содержание, %	Спин I	γ_n , рад · с ⁻¹ · А ⁻¹ · м	g_n	μ_n , в единицах β_n
¹ H	99,984	1/2	316,19	5,585	2,792
² H	0,015	1	51,61	0,857	0,857
¹³ C	1,108	1/2	84,55	1,405	0,702
¹⁴ N	99,635	1	24,30	0,403	0,404
¹⁵ N	0,365	1/2	-34,08	-0,56	-0,283
¹⁷ O	0,037	5/2	-45,59	-0,757	-1,893
¹⁹ F	100	1/2	316,41	5,25	2,627
²⁹ Si	4,70	1/2	-86,24	-1,111	-0,565
³¹ P	100	1/2	136,22	2,26	1,131
³⁵ Cl	75,4	3/2	32,87	0,54	0,812
³⁷ Cl	24,6	3/2	37,44	0,46	0,683

Вектор спина $\mathbf{I} = \frac{1}{2}\mathbf{p}$ согласно квантовой механике связан со спиновым квантовым числом I соотношением

$$|\mathbf{I}| = \sqrt{I(I+1)}, \quad (18.4)$$

где $|\mathbf{I}|$ — модуль, т. е. длина вектора \mathbf{I} .

В отсутствие внешнего магнитного поля любые ориентации вектора ядерного магнитного момента в пространстве равновероятны, т. е. квантовые спиновые состояния вырождены.

При наложении постоянного магнитного поля \mathbf{B}^{21} возникает взаимодействие между ним и магнитным моментом ядра μ_n , которое при квантовомеханическом описании выражается гамильтонианом:

$$\mathcal{H} = -\mu_n \mathbf{B}. \quad (18.5)$$

Энергия этого взаимодействия зависит от ориентации вектора магнитного момента относительно направления поля. Возможен лишь некоторый дискретный набор проекций, т. е. компонент вектора ядерного спина в любом заданном направлении, определяемых магнитным квантовым числом m_I , которое принимает $(2I+1)$ значений от $+I$ до $-I$. Если направление магнитного поля \mathbf{B} выберем по оси z лабораторной декартовой системы координат ($\mathbf{B}_z = \mathbf{B}$), а I_z — проекция ядерного спина на эту ось, то гамильтониан взаимодействия ядра с полем (18.5) запишется в виде:

$$\mathcal{H} = -\gamma_n \hbar \mathbf{B} I_z = -\gamma_n \beta_n \mathbf{B} I_z. \quad (18.6)$$

Квантование проекции I_z приводит к тому, что возможны только $(2I+1)$ дискретных стационарных состояний с разрешенными собственными значениями энергии E_i , полностью описываемых собственными функциями состояний Ψ_i .

Так, например, у протона или другой частицы со спином $1/2$ возможны только два значения квантового числа m_I : $+1/2$ и $-1/2$, т. е. два спиновых состояния с энергиями:

$$E_\alpha = -\mu_n \mathbf{B} = -\frac{1}{2} \gamma_n \hbar \mathbf{B} = -\frac{1}{2} g_n \beta_n \mathbf{B} \quad \text{и} \quad E_\beta = \frac{1}{2} \gamma_n \hbar \mathbf{B} = \frac{1}{2} g_n \beta_n \mathbf{B}, \quad (18.7)$$

²¹ Мы будем характеризовать магнитное поле, как это принято в ОН, его индукцией \mathbf{B} , измеренной в единицах Т (тесла): $1 \text{ Т} = 10^4 \text{ Гс}$ (гаусс — в СГС). Вместе с тем иногда используется также напряженность магнитного поля \mathbf{H} , размерность которой совпадает с размерностью магнитной индукции \mathbf{B} . Напряженность в 1 Э (эрстед — в СГС) соответствует полю с индукцией в вакууме 1 Гс. Все формулы электромагнетизма, не содержащие векторных величин, в системах СИ и СГС совпадают.

которые описываются функциями, обозначаемыми соответственно символами $|\alpha\rangle$ и $|\beta\rangle$.

В классической физике энергия взаимодействия магнитного момента с магнитным полем выражается формулой Зеемана:

$$E = -(\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}) = -\mu B \cos(\widehat{\boldsymbol{\mu}\mathbf{B}}), \quad (18.8)$$

т. е. зависит от абсолютных значений μ , B и угла между векторами $(\widehat{\boldsymbol{\mu}\mathbf{B}})$. При этом $E = -\mu B$, когда вектор $\boldsymbol{\mu}$ ориентирован «по полю» и $\cos(\widehat{\boldsymbol{\mu}\mathbf{B}}) = 1$. Такое название сохраняют за состоянием $|\alpha\rangle$. Для состояния $|\beta\rangle$ энергия $E = \mu B$ — вектор $\boldsymbol{\mu}$ ориентирован «против поля» и $\cos(\widehat{\boldsymbol{\mu}\mathbf{B}}) = -1$.

Схема, показывающая расщепление энергетических уровней частицы со спином $I = 1/2$, которое прямо пропорционально напряженности постоянного магнитного поля, представлена на рис. 18.1.

В макроскопическом ансамбле частиц, помещенных в постоянное магнитное поле B , равновесная заселенность спиновых состояний при данной температуре определяется законом Больцмана:

$$N_i = \exp(-E_i/kT),$$

где N_i — вероятность нахождения частицы на i -том уровне; E_i — энергия уровня; kT — тепловая энергия (k — постоянная Больцмана, T — термодинамическая температура).

В реальных условиях, т. е. при обычных в ЯМР значениях γ_n , B и T , избыток заселенности нижних уровней очень велик (порядка $\sim 10^{-5} - 10^{-6}$). Так, например, для протонов в магнитном поле $\sim 1,25$ Т ($H \sim 1,25 \cdot 10^4$ Э) при комнатной температуре отношение $N_\alpha/N_\beta \approx 1,000007$.

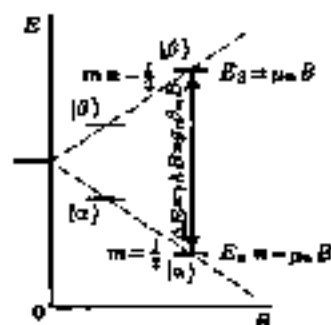


Рис. 18.1. Схема энергетических уровней протона в магнитном поле

18.1.2. Условие ядерного магнитного резонанса

Переходы между энергетическими, в данном случае спиновыми, уровнями удовлетворяют общему условию:

$$\Delta E = h\nu, \quad (18.9)$$

т.е. могут происходить с испусканием или поглощением кванта электромагнитного излучения с частотой ν . При равновесной заселенности уровней побиток частиц в более низком энергетическом состоянии достаточен для того, чтобы при облучении образца экспериментально наблюдались спектры поглощения. При одинаковой заселенности уровней никаких сигналов ЯМР не будет наблюдаться, так как вероятность переходов в обоих направлениях одинакова ($|\alpha\rangle \rightarrow |\beta\rangle$ и $|\beta\rangle \rightarrow |\alpha\rangle$). При неравновесно высокой заселенности верхнего энергетического уровня могут фиксироваться сигналы эмиссии.

Для возбуждения переходов на образец, помещенный в постоянное однородное магнитное поле, необходимо воздействовать переменным магнитным полем $B_1 = B_1^0 \cos(2\pi\nu t + \delta)$, сравнимым по энергии с ΔE эвановских уровней системы. Резонансное поглощение электромагнитного излучения происходит при условии, что вектор осциллирующего магнитного поля перпендикулярен направлению постоянного магнитного поля $B_1 \perp B$ и для рассматриваемой двухуровневой системы удовлетворяется равенство

$$h\nu = \gamma_n h B = g_n \beta_n B, \quad (18.10)$$

представляющее так называемое условие ядерного магнитного резонанса.

Порядок значений разности энергий спиновых состояний ядер в магнитных полях порядка 1Т таков, что резонансные частоты лежат в радиодиапазоне (1-100 МГц), поэтому спектроскопия ЯМР относится к методам радиоспектроскопии. Поскольку γ_n , g_n , I — это характеристики ядер, значения резонансных ν и B изотопов отличаются (см. данные для H и N в табл. 18.2).

Квантовомеханическая вероятность перехода между i -тым и j -тым спиновыми состояниями, характеризующимися магнитным квантовым числом m , а следовательно, и интенсивность сигнала ЯМР пропорциональны квадрату модуля матричного элемента момента перехода, представляющего интеграл вида: $p \propto |\int \Psi_j^* \hat{I}_x \Psi_i dt|^2$, для которого принята также запись:

$$p \propto |\langle \Psi_j | I_x | \Psi_i \rangle|^2 \quad (18.11)$$

Оператором перехода является проекция спина на ось z , откуда следует необходимость наложения высокочастотного поля, перпендикулярного направлению постоянного поля H , совпадающего с осью z .

Таблица 18.2. Резонансные частоты некоторых ядер в магнитном поле 2,35 Т

Ядро	ν , МГц	Ядро	ν , МГц	Ядро	ν , МГц
^1H	100,0	^{14}N	7,22	^{19}F	94,07
^2H	15,35	^{16}N	10,13	^{29}Si	19,36
^{13}C	25,14	^{17}O	13,56	^{31}P	40,48

Как для представленной на рис. 18.1 двухуровневой системы при спине $I = 1/2$, так и для более сложных систем, когда $I > 1/2$, правило отбора для разрешенных переходов: $\Delta m_I = \pm 1$.

Из уравнения (18.10) следует, что условие резонанса выполняется двумя путями: 1) изменением частоты ν переменного электромагнитного поля, например, при переключении диапазонов частот источников и (приёмников) при неизменной напряженности постоянного магнитного поля $H = \text{const}$; 2) изменением напряженности постоянного поля (полевая развертка) при неизменной частоте $\nu = \text{const}$ переменного поля. На старых моделях спектрометров обычно регистрируется зависимость интенсивности поглощения электромагнитного излучения постоянной частоты от значения напряженности постоянного магнитного поля. ЯМР спектрометры с разверткой по полю имеют обычно источники электромагнитного излучения постоянной частоты порядка 10^7 – 10^8 Гц (60, 100, 200, ... МГц).

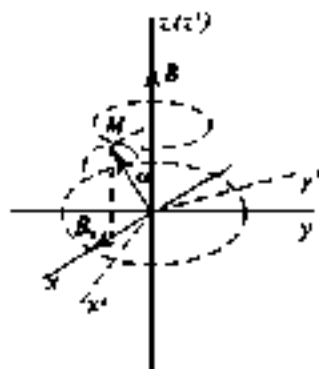
Частота связана с индукцией постоянного поля, как следует из уравнения (18.10), простым соотношением $\nu = \gamma H / 2\pi$ и в некоторых случаях более удобно использовать условную резонансную частоту

$$\omega = 2\pi\nu = \gamma H, \quad (18.12)$$

единица измерения которой рад $\cdot \text{c}^{-1}$. Эта частота совпадает с ларморовой частотой вращения вектора магнитного момента вокруг направления магнитного поля H в классической модели ЯМР, предложенной Ф. Блохом, которая позволяет объяснить некоторые экспериментальные факты, например форму резонансной линии.

Рис. 18.2. Вектор суммарной ядерной намагниченности M , прецессирующий вокруг вектора B :

во вращающейся системе координат ($'$) эта прецессия отсутствует, но осуществляется поворот M вокруг B_z , т.е. имеет место переориентация от z к $-z$.



В названной модели рассматривается вектор макроскопического магнитного момента (намагниченности), представляющего векторную сумму отдельных ядерных моментов.

$$M = \sum_{i=1}^N \mu_{ni}$$

Компонента вектора M в направлении постоянного магнитного поля

$$M_{\parallel}^0 = \chi_n B,$$

где коэффициент пропорциональности χ_n называется *ядерной магнитной восприимчивостью*.

Если вектор M направлен под углом α к оси z , совпадающей с направлением поля B (рис. 18.2), то при круговом движении (прецессии с ларморовой частотой ω) компоненты $M_{\parallel} = M_z$ и $M_{\perp} = \sqrt{M_x^2 + M_y^2}$ остаются постоянными, причем проекции M_x и M_y меняются по синусоидальному закону со сдвигом фаз на 90° . Такое состояние вектора M в реальных условиях не является равновесным.

Процессы продольной релаксации, т.е. стремление M_{\parallel} к равновесному значению M_{\parallel}^0 со скоростью R_1 , и поперечной релаксации (спад M_{\perp}) происходят во времени (t) по экспоненциальному закону:

$$M_{\parallel}(t) = M_{\parallel}^0(1 - e^{-t/T_1}), \quad M_{\perp}(t) = M_{\perp}^0 e^{-t/T_2}, \quad (18.13)$$

где T_1 ($\sim 1/R_1$) — время продольной релаксации (называемой также спин-решеточной); T_2 — время поперечной релаксации (в общем случае $T_2 \neq T_1$ и называется также временем спин-спиновой релаксации).

В классической модели ЯМР связывают, по существу, с переориентацией вектора M из равновесного положения в направлении z в направлении $-z$. Такая переориентация может происходить с помощью переменного магнитного поля B_1 . Для этого необходимо, чтобы вектор B_1 вращался в плоскости xz (см. рис. 18.2) с угловой частотой, близкой к ларморовой частоте прецессии ω вектора магнитного момента M . При совпадении указанных частот переменное поле как бы «следит» за вектором M , возбуждая его прецессию вокруг вектора B_1 . Это и приводит к переориентации M относительно B в системе координат, вращающейся вместе с векторами M и B_1 относительно неподвижной оси z , совпадающей с направлением B (см. рис. 18.2). Прецессия M относительно B_1 медленная, так как это поле слабое (амплитуда B_1^0 мала). Угол поворота вектора M во вращающейся системе координат от направления z (в плоскости xz) через промежуток времени t определяется соотношением

$$\alpha = \gamma_n B_1 t. \quad (18.14)$$

Таким образом, при $t = 0$ $\alpha = 0$, при $t = \pi/(2\gamma_n B_1)$ имеем так называемый 90° -ый импульс ($\alpha = 90^\circ$), а когда время полной ориентации $t = \pi/(\gamma_n B_1)$, имеет место 180° -ый импульс ($\alpha = 180^\circ$).

18.1.3. Реализация условий магнитного резонанса

Существуют различные способы реализации условий резонанса и получения спектров ЯМР, но принципиальные моменты следует рассмотреть до изложения теории и практических применений метода.

Схема простейшего стационарного спектрометра показана на рис. 18.3. Образец в ампуле помещается в сильное однородное магнитное поле B , создаваемое постоянным электромагнитом, и одновременно находится в катушке под непрерывным воздействием высокочастотного поля небольшой мощности B_1 . В случае полевой развертки при постоянном значении частоты генератора $\omega = \omega/2\pi$ осуществляют медленное сканирование в резонансной области, плавно меняя B . При достижении условия резонанса, т. е. когда

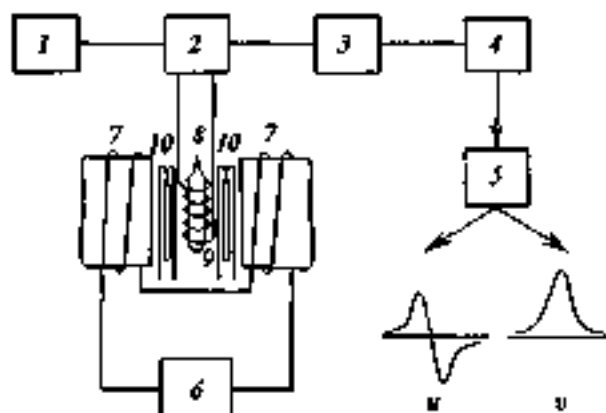


Рис. 18.3. Принципиальная блок-схема спектрометра ЯМР с полемой разверткой:

1 — генератор ВЧ; 2 — радиочастотный мост; 3 — усилитель; 4 — детектор; 5 — регистрирующее устройство (u — сигнал дисперсии, v — сигнал поглощения); 6 — генератор развертки поля (источник электромагнитов); 7 — полюса электромагнита; 8 — образец в ампуле; 9 — катушка; 10 — компенсирующие катушки

значение B удовлетворяет уравнению (18.10), происходит поглощение энергии излучения заданной частоты, фиксируемое по отклонению пера регистрирующего устройства.

При режиме частотной развертки катушка питается напряжением с частотой ω , линейно меняющейся во времени, а постоянное поле B неизменно.

Когда вектор суммарной намагниченности M поворачивается вокруг оси x во вращающейся системе координат (см. рис. 18.2), происходит затухание индуцированных компонент M_x , M_y (M_{\perp}) и так называемого сигнала следа свободной индукции (ССИ), как показано на рис. 18.4. Величина M_{\perp} представляет комбинацию двух сдвинутых по фазе на 90° колебаний:

$$M_{\perp} = -u \sin \omega t + v \cos \omega t,$$

где u называют сигналом дисперсии (проекция M на направление, перпендикулярное B_0), а v — сигналом поглощения (проекция M на направление B_0), эти сигналы могут выделяться с помощью фазочувствительного детектора (см. рис. 18.3).

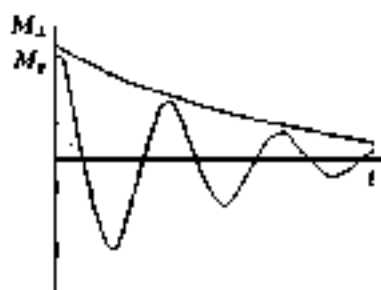


Рис. 18.4. Сигнал спада свободной индукции

Вид и интенсивность сигналов ЯМР зависят от скорости сканирования, т. е. времени прохождения через резонансную область. При медленном сканировании, когда удовлетворяется условие

$$dv/dt \ll (\Delta\nu)^2,$$

где $\Delta\nu$ — ширина резонансной области, сигналы ЯМР имеют симметричную форму.

Для регистрируемого обычно сигнала поглощения характерна «колоколообразная» форма линии. При развертке по частоте (от развертки по полю, т. е. величине B , можно перейти к частоте, используя соотношение (18.12)) могут измеряться четыре параметра сигнала: ν_0 — резонансная частота (частота максимума кривой поглощения), A — интенсивность в максимуме (амплитудная), S_0 — интегральная интенсивность (площадь регистрограммы сигнала), $\Delta\nu_{1/2}$ — ширина линии на полувысоте $A/2$.

Наблюдаемая экспериментально ширина линии сигнала ЯМР $\Delta\nu_{1/2}$ (подстрочный индекс 1/2 далее опускаем) включает естественную ширину $\Delta\nu_e$ и аппаратурное уширение $\Delta\nu_a$, обусловленное в основном неоднородностью постоянного магнитного поля B :

$$\Delta\nu = \Delta\nu_e + \Delta\nu_a.$$

Естественная ширина линий обратно пропорциональна времени спин-спинной (поперечной) релаксации T_2 :

$$\Delta\nu_e = 1/\pi T_2. \quad (18.15)$$

Всякое изменение напряженности постоянного поля вызовет согласно (18.12) изменение резонансной частоты $\Delta\nu = \gamma \Delta B/2\pi$, с чем в связью уширение $\Delta\nu_a$, которое на современных спектрометрах

не превышает десятых долей герца. Так называемые широкие линии в спектрах ЯМР могут иметь ширину до 10^6 Гц. Возможность регистрировать ЯМР спектры практически с любой шириной линий обладают современные импульсные спектрометры с Фурье-преобразованием сигнала ССН. Для записи линий с шириной порядка 10^7 Гц используют иногда и стационарные спектрометры с регистрацией первой производной сигнала, например, при изучении спектров ЯМР твердых тел.

18.2. Химический сдвиг и спин-спиновое взаимодействие

18.2.1. Экранирование ядер электронами

Для химии метод ЯМР важен прежде всего именно потому, что резонансные частоты ядер зависят от тонких магнитных взаимодействий, т. е. в конечном счете от особенностей строения и распределения электронной плотности в молекулах.

Движение электронов вокруг ядра в условиях внешнего магнитного поля B создает на ядре дополнительное магнитное поле B' , которое пропорционально и направлено противоположно приложенному поляризирующему полю:

$$B' = -\sigma B. \quad (18.16)$$

Таким образом, реально на ядро действует некоторое эффективное поле

$$B_{\text{eff}} = B + B' = (1 - \sigma)B, \quad (18.17)$$

где $\sigma = \frac{B'}{B}$ — безразмерная величина, называемая *константой экранирования*, обычно приводится в миллионных долях (м. д., или 10^{-6})¹⁾. В изолированных атомах причиной появления поля B' (см. уравнение (18.16)) являются диамагнитные токи, и эффективное поле B_{eff} (см. уравнение (18.17)) всегда меньше приложенного B , т. е. $\sigma_{\text{д}} > 0$. Такое экранирование называют *диамагнитным*, как и константу экранирования $\sigma_{\text{д}}$. В молекулах при наложении внешнего поляризирующего поля возникает слабый парамагнетизм, т. е. константу экранирования можно представить как сумму двух вкладов:

$$\sigma = \sigma_{\text{д}} + \sigma_{\text{п}}.$$

¹⁾ В зарубежной литературе единицы 10^{-6} обозначают ppm — parts per million.

Таблица 18.3. Константы экранирования ядер некоторых изотопов в атомах и простых молекулах, м. д.

Изотоп	σ_A (атом)	Молекула	σ	$ \sigma_A/\sigma_A $
^1H	18	H_2	27	6,4
^{13}C	261	CH_4	187	2,7
^{19}F	464	F_2	-150	0,7

причем парамагнитный вклад $\sigma_{\text{п}} < 0$ (направление парамагнитного тока противоположно диамагнитному). Это значит, что в молекулах σ ядер может быть как положительна, так и отрицательна. Константы экранирования для ядер трех важнейших изотопов в изолированных атомах и простых молекулах приведены в табл. 18.3.

18.2.2. Химическое сдвиги сигналов ЯМР

На практике гораздо удобнее измерять не абсолютные значения константы экранирования, а разности:

$$\delta = \sigma_{\text{ст}} - \sigma_{\text{X}}, \quad (18.18)$$

где $\sigma_{\text{ст}}$ — константа экранирования ядра в каком-то эталонном веществе, а σ_{X} — константа экранирования того же ядра в исследуемом образце.

Если константа экранирования σ определена для вещества (раствора), т. е. включает атомный и молекулярный вклады, а также составляющую, обусловленную межмолекулярными взаимодействиями σ' , то она представляет абсолютный химический сдвиг сигнала данного ядра (или группы эквивалентных ядер). Разность δ таких констант для эталона и образца (18.18) или сдвиг сигнала ЯМР образца относительно выбранного эталона (в том же растворителе) называют относительным или просто химическим сдвигом.

Учитывая соотношение (18.12) при постоянном значении частоты ν_0 (генератора), можно записать:

$$\boxed{\frac{\gamma E_{\text{X}}}{2\pi} = \frac{\gamma(1 - \delta)B_{\text{ст}}}{2\pi}}$$

откуда следует выражение δ через экспериментально определенные параметры

$$\delta = \frac{B_{HT} - B_X}{B_{HT}} \quad (18.19)$$

или, переходя к резонансным частотам,

$$\delta = \frac{\nu_{HT} - \nu_X}{\nu_{HT}} \quad (18.20)$$

Порядок значений резонансных частот очень велик ($> 10^6$ Гц) по сравнению с разностью $\Delta\nu = \nu_{HT} - \nu_X$, а частота генератора ν_0 мало отличается от резонансной частоты (ν_{HT}), поэтому окончательно для химического сдвига, измеряемого в миллизонных долях (м. д.), имеем:

$$\delta = \frac{\Delta\nu \cdot 10^6}{\nu_0} \quad (18.21)$$

В протонном магнитном резонансе (ПМР) в качестве эталонного вещества используют тетраэтилсилан, или ТМС ($\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$), относительно очень узкой и интенсивной линии которого измеряют химические сдвиги в так называемой δ -шкале ТМС (м. д.):

$$\delta_{\text{H}} = \frac{\nu_{\text{ТМС}} - \nu_{\text{H}}}{\nu_0} 10^6 \quad (18.22)$$

При этом относительный сдвиг самого ТМС принимается равным нулю, а сигналы при более низкой напряженности поля согласно уравнениям (18.19)–(18.22) имеют положительный химический сдвиг, т. е. рост его соответствует смещению сигнала в сторону более слабого поля. Чем меньше экранировано ядро, тем больше в этой шкале его химический сдвиг. В ТМС экранирование протонов очень слабое, поэтому для большинства соединений химический сдвиг сигналов ПМР положительный.

Значительно реже используется также τ -шкала (ТМС) химических сдвигов, которая связана с δ -шкалой простым соотношением:

$$\tau = 10,00 - \delta, \quad (18.23)$$

т. е. относительный сдвиг для ТМС принят за 10,00, и в сторону слабого поля убывает химический сдвиг сигналов.

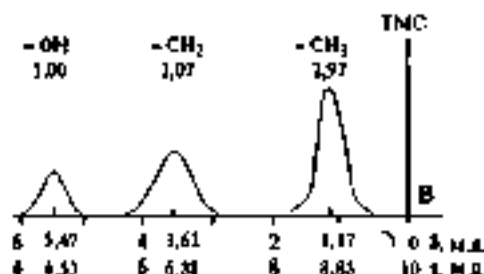


Рис. 18.5. Структ. ПМР C_2H_5OH низкого разрешения

На рис. 18.5 в качестве примера приведен спектр ПМР низкого разрешения для этилового спирта с указанием химических сдвигов в δ - и τ -шкалах и соотношения экспериментально измеренных интегральных интенсивностей сигналов разных групп протонов.

Вообще химические сдвиги для протонов занимают диапазон несколько более 10 м. д., а стандартная ошибка их измерения составляет $\pm 0,001$ м. д. Значение измеряемого химического сдвига зависит от внешних факторов: растворителя, концентрации и температуры образца. Особенно сильна эта зависимость для таких функциональных групп, как OH, NH, SH, и некоторых других. Так, например, изменение протонного химического сдвига для группы OH при переходе от концентрированного раствора спирта в CCl_4 к разбавленному достигает ~ 5 м. д., а при экстраполяции к бесконечному разбавлению значение напряженности поля должно быть даже выше, чем для протонов группы $-CH_3$ (рис. 18.5). Это объясняется, очевидно, различной степенью участия OH-групп в образовании водородных связей. Отсюда понятна важность применения метода разбавления при изучении межмолекулярных взаимодействий. Следственные влияния среды обнаруживаются также по сильной температурной зависимости химических сдвигов.

Так называемые петитные химические сдвиги соответствуют разбавленным газам или растворам в инертных неполярных растворителях при экстраполяции к бесконечному разбавлению. Обычно же используются 5–10%-ые растворы.

Химические сдвиги ядер изотопа ^{13}C также измеряют в м. д. δ -шкалы относительно TMS:

$$\delta_C = \frac{\nu_{TMS} - \nu_C}{\nu_0} 10^6, \quad (18.24)$$

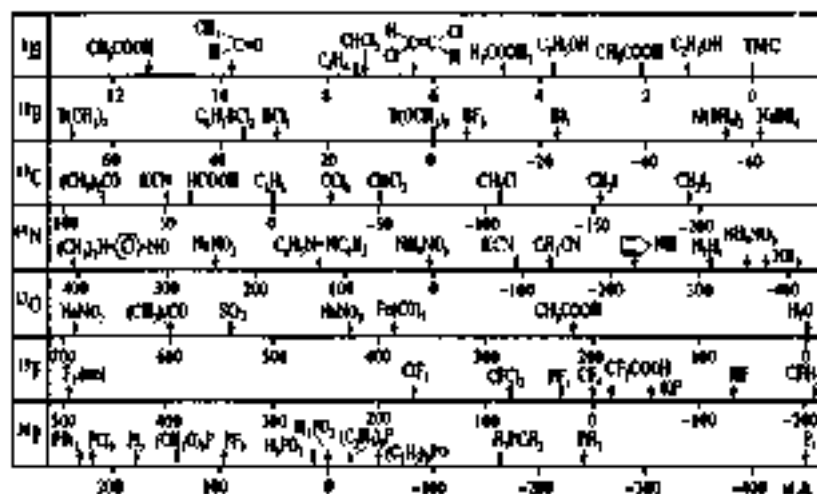
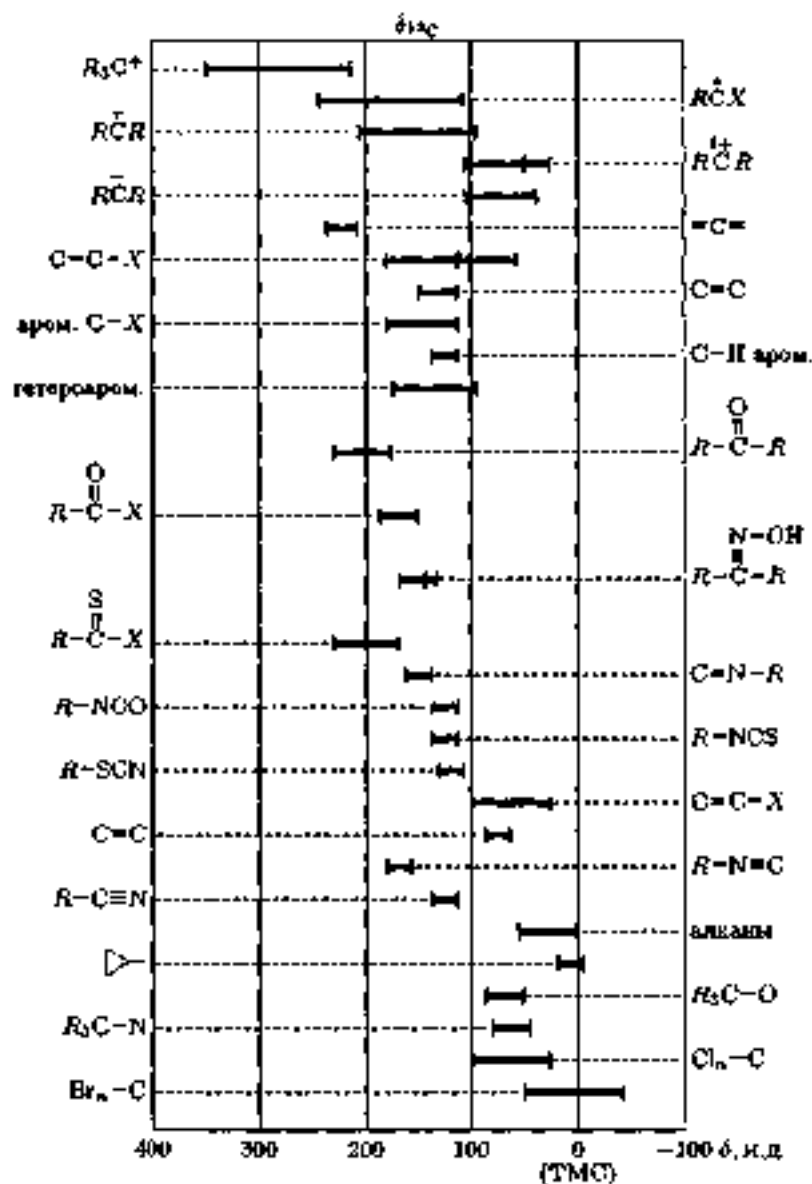


Рис. 18.6. Примерные диапазоны химических сдвигов для некоторых ядер в различных химических соединениях

причем их значения лежат в диапазоне до ~ 230 и. д., а стандартная ошибка измерения составляет $\sim 0,05$ и. д. Влияние внешних факторов (растворитель, температура) на значение химического сдвига ^{13}C , как правило, невелико (изменение менее $\sim 0,5$ и. д. при указанном выше диапазоне значений δ).

Характеристичность химических сдвигов позволяет широко использовать их в исследованиях структуры соединений. Для определения различных структурных фрагментов молекул и функциональных групп составлены многочисленные таблицы и корреляционные диаграммы. На рис. 18.6 схематично показаны диапазоны наблюдаемых химических сдвигов для некоторых ядер, а корреляционные диаграммы для соединений, содержащих ядра ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N , ^{19}F , приведены на рис. 18.7, где указаны также соответствующие стандарты.

С увеличением порядкового номера элементов наблюдается тенденция увеличения интервалов значений химических сдвигов, т. е. магнитное поле на ядре, обусловленное взаимодействием приложенного поля с электронным окружением, может меняться для тяжелых ядер в более широких пределах, а у легких ядер изменение констант экранирования много меньше.

Рис. 18.7. Химические сдвиги ^{13}C

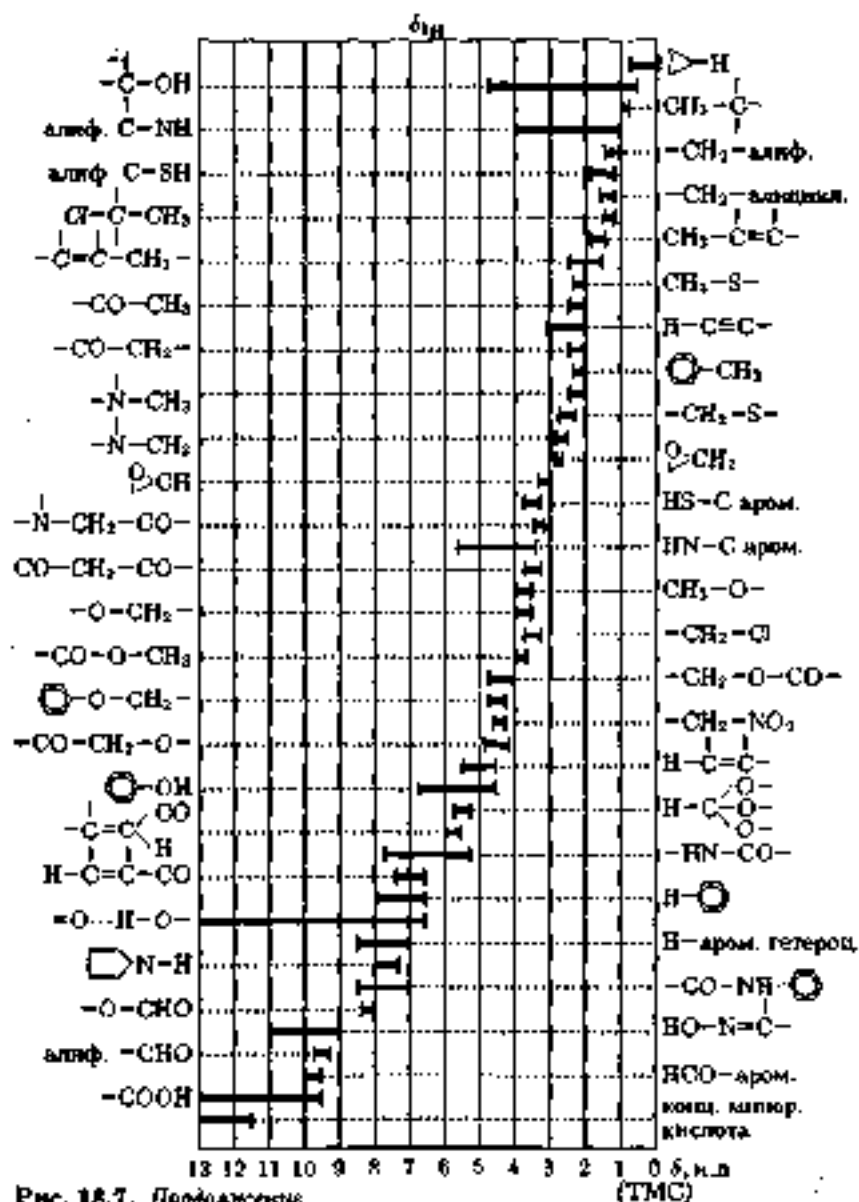
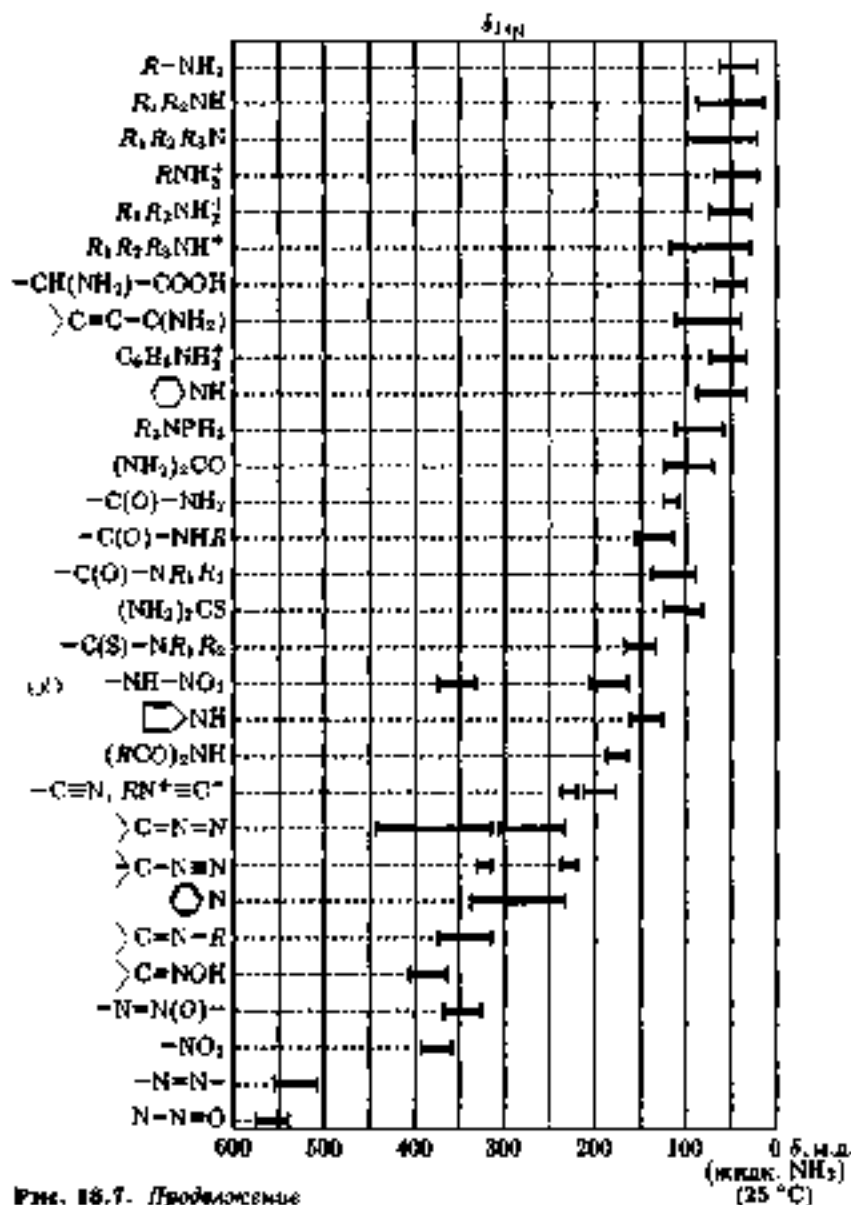


Рис. 18.7. Продолжение



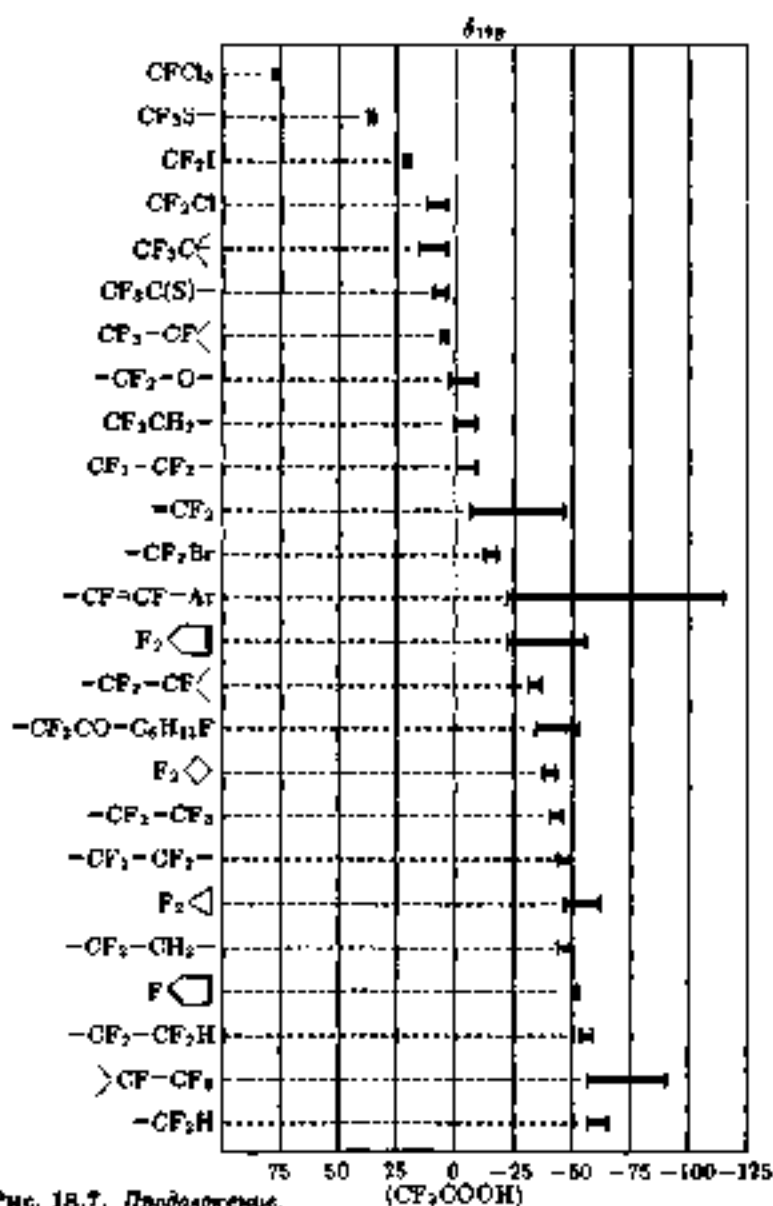


Рис. 18.7. Продолжение.

Если диапазон химических сдвигов ^{13}C и ^{19}F шире, чем для протонов, примерно в 20 раз, для ^{31}P — в 40 раз, то для таких ядер, как $^{14,15}\text{N}$, ^{17}O , он превышает сдвиги сигналов ПМР на два порядка и близок к 1000 м.д.

Химические сдвиги сигналов ЯМР магнитных изотопов одного и того же элемента в одинаковых соединениях и относительно соответствующих изотопных эталонов практически совпадают, т. е. так называемый изотопный сдвиг, если и бывает, то весьма незначителен. Так, например, для ЯМР на ^2D обнаруживаются те же закономерности, какие наблюдаются в спектрах ПМР. Аналогично обстоит дело в спектрах ЯМР на ^{10}B и ^{11}B , ^{14}N и ^{15}N и т. д.

18.2.3. Спин-спиновое взаимодействие и мультиплетность спектров ЯМР

Между ядерными спинами в молекулах существует взаимодействие, которое приводит к расщеплению, т. е. мультиплетности сигналов ЯМР. Химический сдвиг сигнала, представляющего мультиплет, определяется по центру мультиплета. Число компонент мультиплетов зависит от количества взаимодействующих неэквивалентных ядер.

Спиновая система, в которой все ядра характеризуются одним и тем же гиромарнитным отношением γ_n (фактором g_n), называется гомоядерной, в противном случае — гетероядерной.

Для ядер любой спиновой системы, дающие сигналы с различными значениями химических сдвигов, называют химически неэквивалентными, при одинаковых химических сдвигах ядра называют химически эквивалентными (или изотропными). Случайное совпадение сигналов ЯМР иногда можно выявить, например, варьируя состав растворителя или других условий эксперимента. Истинная эквивалентность имеет место при молекулярной симметрии. В этом случае спиновую систему можно отнести к какой-то точечной группе симметрии и рассматривать, используя аппарат теории групп.

В литературе по спектроскопии ЯМР не только для гетероядерных систем, но даже в случае гомоядерной спиновой системы, например образованной только протонами, химически неэквивалентные ядра или группы таких ядер принято обозначать различными буквами латинского алфавита: А, В, С, ..., X, Y, Z. При этом в зависимости от соотношения разности химических сдвигов $\Delta\delta$ и величины расщепления сигналов взаимодействующих ядер, т. е. сн-

Таблица 18.4. Состояния системы двух эквивалентных спинов A_2 ($I = 1/2$)

Мультипликативные функции	$\sum m_I$	Кратность вырождения
$\beta\beta$	-1	1
$\alpha\beta$ $\beta\alpha$	0	2
$\alpha\alpha$	+1	1

лы взаимодействия, эти ядра обозначают либо буквами начальной части алфавита: AB , AB_2 , ABC и т. п. — когда величина $\Delta\delta$ сравнима с расщеплением сигналов, либо буквами начальной и конечной частей алфавита: AX , AX_2 , XY и т. п. — когда $\Delta\delta$ много больше расщепления¹⁾.

При равных в группе n эквивалентных ядер, например A_n , для описания состояний спиновой системы, характеризуемых величиной проекции суммарного спина I_z или $\sum m_I$, вводят мультипликативные функции, представляющие произведения функций отдельных спинов (если $I = 1/2$, то α и β). Для n спинов имеется 2^n мультипликативных функций, но при этом число значений $\sum m_I$ равно $n + 1$, т. е. некоторым значениям проекции суммарного спина I_z отвечает несколько мультипликативных функций, описывающих вырожденные состояния.

Так, например, для системы эквивалентных спинов A_2 существуют четыре состояния, описываемые, как показано в табл. 18.4. Состояние, для которого $I_z = 0$, называется *двукратно вырожденным*, так как описывается двумя мультипликативными функциями. В общем случае кратность вырождения состояний для системы из n эквивалентных спинов определяется с помощью коэффициентов биномиального разложения $(\beta + 1)^n$, образующих при разных n так называемый *треугольник Паскаля* (табл. 18.5).

В соответствии с квантово-механическим правилом отбора $\Delta(\sum m_I) = \pm 1$, которое определяется интегралами матричных элементов момента перехода вида (18.11), для системы A_2 эквивалент-

¹⁾ Следует четко отличать эти обозначения ядерных спиновых систем от аналогичных по виду общих по типу формул двухатомных и многоатомных молекул (например, AB , AX_2 , AX_3 , AXY_2 и т. п.), широко используемых в других главах учебника, как и вообще в литературе по строению молекул и физическим методам исследования.

Таблица 18.5. Треугольники Паскаля ($l = 1/2$)

n	E _{nl}										
	-5/2	-2	-3/2	-1	-1/2	0	+1/2	1	3/2	2	5/2
0						1					
1					1		1				
2				1		2		1			
3			1		3		3		1		
4		1		4		6		4		1	
5	1		5		10		10		5		1

ных спинов с одинаковой валентностью возможны переходы между состояниями: $\beta\beta \rightarrow \alpha\beta$, $\beta\beta \rightarrow \beta\alpha$, $\alpha\beta \rightarrow \alpha\alpha$, $\beta\alpha \rightarrow \alpha\alpha$.

Частоты всех четырех переходов в этом предельном случае одинаковы, т. е. в спектре ЯМР при отсутствии взаимодействия с другим ядром будет наблюдаться один нерасщепленный (синглетный) сигнал.

Два неэквивалентных магнитных ядра А и В, для которых характерны резонансные частоты ν_A и ν_B или химические сдвиги δ_A и δ_B , могут взаимодействовать между собой, что приводит к расщеплению сигналов ЯМР. При этом спиновая система может относиться или к типу АВ, или к типу АХ, для которого разность химических сдвигов $\Delta\delta = \delta_A - \delta_X$ намного больше величины расщепления сигналов от ядер А и Х. Рассмотрим этот предельный случай.

Энергия взаимодействия ядер выражается через скалярное произведение векторов спинов:

$$E = hJ_{AX}I_A I_X, \quad (18.25)$$

где J_{AX} — константа спин-спинового взаимодействия (обычно в Гц).

Влияние спинового состояния одного ядра на положение Зеемановских уровней и резонанс другого несколько упрощенно можно описать следующим образом. Пусть в системе ядер АХ спин I_X ориентирован против поля В, что соответствует состоянию β_X . Тогда локальное магнитное поле на ядре А будет ниже по сравнению с тем, каким оно было бы в случае отсутствия ядра Х. Это приведет к тому, что для достижения условия резонанса потребуется приложить поле более высокой напряженности, т. е. выше будет и резо-

цанная частота [согласно уравнению (18.12)], как это показано на схеме рис. 18-8. Если ядро X находится в состоянии σ_X , т. е. спин I_X ориентирован по полю, то на ядре A локальное поле повышается, т. е. для резонанса потребуется наложение поля более низкой напряженности, чем в отсутствие ядра X. Таким образом, в спектре ЯМР будет наблюдаться дублетный сигнал ядра A. Расстояние между компонентами дублета (в Гц) и будет константой спин-спинового взаимодействия:

$$\overline{\nu} = J = \frac{\gamma}{2\pi} \Delta B,$$

т. е. две частоты дублета могут быть выражены соотношением

$$\nu = \nu_A \pm \frac{1}{2} J_{AX}.$$

Спиновые состояния α и β практически равнозаселены (см. выше), поэтому интенсивности линий в дублете одинаковы (1 : 1).

Таким же образом можно описать и результат влияния спиновых состояний ядра A (β_A и σ_A) на сигнал ЯМР ядра X, который будет наблюдаться тоже в виде дублета с расстоянием J_{AX} между компонентами. В целом спектр ЯМР спиновой системы AX состоит из четырех линий или двух дублетов, по центрам которых определяются химические сдвиги δ_A и δ_X , а по расстоянию между компонентами дублетов — константа J_{AX} . Последняя, являясь характеристикой внутримолекулярного взаимодействия ядер, не зависит от напряженности внешнего магнитного поля H.

Для спиновой системы типа AB в дублетных сигналах ядер A и B по мере уменьшения разности $\Delta\delta$ и относительного увеличения J_{AB} интенсивности внутренних компонент квадруплета 2 и 3 (рис. 18-8) будут возрастать и они будут сближаться, а интенсивности внешних компонент 1 и 4 — падать, пока, как имеет место в предельном случае системы A_2 (см. выше), компоненты 2 и 3 не сольются (при $\Delta\delta = 0$), а компоненты 1 и 4 не исчезнут.

При взаимодействии атомных групп, содержащих несколько ядер, спектр ЯМР, естественно, усложняется. Спектр ПМР этильного радикала, например в подкисленном спиртовом растворе (в аналогично в молекулах CN_2CH_2R , где R — не взаимодействующий атом), при достаточном разрешении имеет вид, представленный на рис. 18-9. В такой системе, относящейся к типу A_2X_2 , спиновые состояния группы X_2 описываются, как было показано для

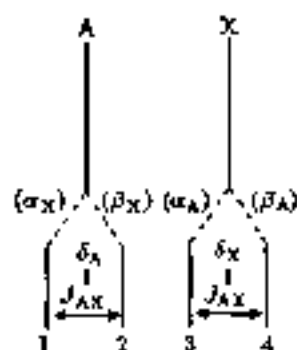


Рис. 18.8. Схема расщепления сигналов ЯМР в результате спин-спинового взаимодействия двух ядер A и X со спином $I = 1/2$

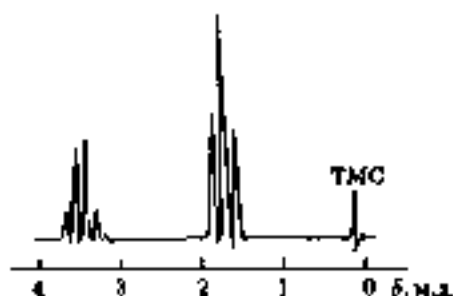


Рис. 18.9. Вид спектра ЛМР этилового радикала (подкисленный раствор C_2H_5OH)

двухспиновой системы в табл. 18.4. Эти состояния протонов группы CH_2 влияют на резонансный сигнал протонов метильной группы CH_3 , который и представляет поэтому триплет в соответствии с числом возможных значений суммарного спина системы X_2 . Соотношение интенсивностей компонент в триплете 1 : 2 : 1, что соответствует соотношению вероятностей (кратности вырождения), влияющих состояний группы CH_2 с данным суммарным спином (см. табл. 18.4).

Возможные спиновые состояния группы CH_3 (трехспиновой системы A_3) показаны в табл. 18.6.

В этом случае имеются четыре возможных значения суммарного спина, и влияние спиновых состояний группы CH_3 приводит соответственно к квадруплетному сигналу ЛМР метиленовой группы CH_2 с соотношением интенсивностей линий 1 : 3 : 3 : 1.

Центры триплета и квадруплета в спектре ЛМР радикала CH_3CH_2 представляют химические сдвиги протонов соответственно метильной и метиленовой групп, а расстояния между компонентами обоих мультиплетов дают константу протон-протонного спин-спинового взаимодействия $^3J_{HH}$ (через три связи). Соотношение общих (суммарных) интегральных интенсивностей мультиплетов CH_3 - и CH_2 -групп остается в соответствии с отношением чисел протонов в группах, т. е. 3 : 2.

Таблица 18.8. Состояния системы трех спинов A_3 ($I = 1/2$)

Мультиплетные функции	$\sum m_i$	Кратность вырождения
$\beta\beta\beta$	$-3/2$	1
$\beta\beta\alpha$ $\beta\alpha\beta$ $\alpha\beta\beta$	$-1/2$	3
$\beta\alpha\alpha$ $\alpha\beta\alpha$ $\alpha\alpha\beta$	$+1/2$	3
$\alpha\alpha\alpha$	$+3/2$	1

В общем случае число компонент в мультиплете спиновой системы A_n , обусловленном спин-спиновым взаимодействием с системой B_n (n — число ядер B , обладающих спином I_B), определяется формулой $(2nI_B + 1)$, а при спине $I_B = 1/2$, как в ПМР, это число равно $(n + 1)$.

При спин-спиновой связи каждой-то группы магнитных ядер A_m с несколькими другими группами, например B_n , C_l и т. д., число компонент в мультиплетном сигнале группы A_m для спектров первого порядка формально равно произведению мультиплетностей, обусловленных каждой из указанных групп в отдельности: $(2nI_B + 1)(2lI_C + 1) \dots$

На рис. 18.10 схематично представлено, как мог бы выглядеть спектр ЯМР системы с тремя неэквивалентными парами ядер $X_2-A_2-Y_2$ со спинами $1/2$. При этом имеет место спин-спиновое взаимодействие только соседних групп, а константы $J_{AX} = J_{AY}$.

Видно, что сигнал группы A_2 при этом является квинтетным, а сигналы двух других групп представляют перекрывающиеся триплеты. В каждом из мультиплетов в отдельности соотношения интенсивностей компонент можно определить, используя треугольник Паскаля, но интересно представить соотношения интенсивностей по всему спектру в одной шкале. Это легко сделать на основании фундаментального правила ЯМР о постоянстве приходящейся на одно ядро доли суммарной интенсивности резонансных сигналов всех групп ядер данного изотопа.

В квинтете группы A_2 интенсивности компонент относятся как $1 : 4 : 6 : 4 : 1$, и на каждое из ядер A (протон в метиленовой группе) приходится 8 усл. ед. интенсивности. В триплетных сигналах групп X_2 и Y_2 в этих же условных единицах соотношения интенсивностей компонент составит $4 : 3 : 4$.

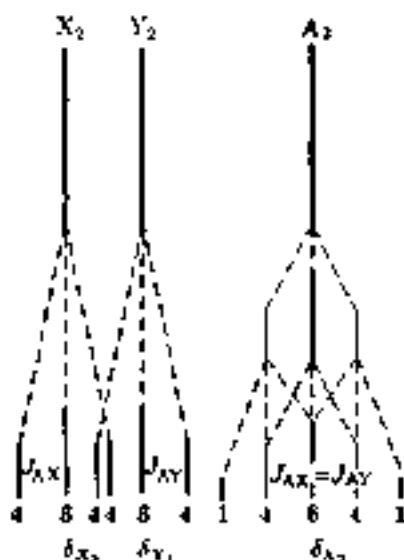


Рис. 18.10. Структура спектра ЯМР системы неэквивалентных ядер $X_2 - A_2 - Y_2$

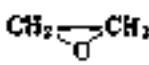
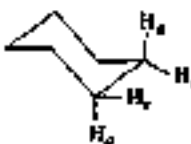
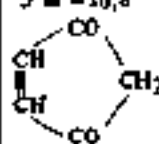

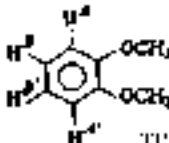
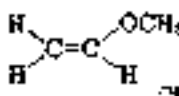
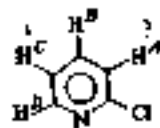
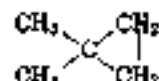
спины всех ядер $I = 1/2$, $J_{AX} = J_{AY}$ (J_{XY} пренебрежимо мало)

В зависимости от числа связей, разделяющих взаимодействующие ядра, обозначаемого левым верхним индексом, различают прямые константы $^1J_{AB}$ (взаимодействия непосредственно связанных ядер), геммакральные $^2J_{AB}$ (через две связи) и вицинальные $^3J_{AB}$ (через три связи). При увеличении числа разделяющих связей константы спин-спинового взаимодействия уменьшаются и так называемые дальние константы, когда это число больше трех, относительно малы.

Значения некоторых геммакальных и вицинальных констант протонного спин-спинового взаимодействия приведены в табл. 18.7. Очевидно, что наряду с химическими сдвигами эти константы, т. е. величины расщеплений сигналов в спектрах ПМР, могут использоваться для идентификации соединений и вообще в структурно-аналитических целях.

Константы спин-спинового взаимодействия можно различать как положительные или отрицательные в зависимости от относительной энергетической выгодности той или иной взаимной ориентации ядерных спинов во внешнем магнитном поле. Экспериментально могут быть определены только относительные знаки констант спин-спинового взаимодействия, но принято, что прямая кон-

Таблица 18.7. Значения некоторых констант спин-спинового взаимодействия протонов J_{HH} ($i = 2, 3, 4, 5$) в различных структурных фрагментах

Фрагмент	J_{HH} , Гц	Фрагмент	J_{HH} , Гц
$R-CH_2-R'$	${}^2J = -10 \div 16$		${}^2J = 4 \div 6$
H_2CO	${}^2J = +40,2 \div 42,4$		${}^3J_{\text{gem}} = 4,4$
$H_2C=CO$	${}^2J = -16,8$		${}^3J_{\text{trans}} = 3,1$
CH_2OH	${}^2J = -10,8$		${}^3J_{AA} = 7 \div 14$
			${}^3J_{AC} = 1 \div 7$
			${}^3J_{CC} = 2 \div 4$
$CH_2 \wedge CH_2 \wedge OH$	${}^2J = -21,5$		${}^3J_{ortho} = 7 \div 8$
$CH_2=CH_2$	${}^3J_{AB} = \pm 6,7 \div 7,2$		
	${}^2J = +2,3$		
	${}^3J_{\text{gem}} = 11,5$		${}^3J_{AB} = 7,98$
	${}^3J_{\text{trans}} = 19,0$		${}^3J_{\text{ortho}} = 7,53$
	${}^2J = -2,0$		${}^3J_{AB} = 1,45$
	${}^3J_{\text{gem}} = 7,0$		${}^4J_{AA'} = 0,4$
	${}^3J_{\text{trans}} = 14,1$		
CHR_2-CHR_2	${}^3J_{\text{gem}} \text{ транс} = 6 \div 9$		${}^3J_{AB} = 7,75$
	${}^3J_{\text{gem}} = 2 \div 6$		${}^3J_{BC} = 7,32$
	${}^3J_{\text{trans}} = 9 \div 16$		${}^3J_{CD} = 4,67$
	${}^2J = -4,5$		${}^4J_{AC} = 0,86$
	${}^3J_{\text{gem}} = 6 \div 12$		${}^4J_{BD} = 1,98$
	${}^3J_{\text{trans}} = 4 \div 7$		${}^5J_{AD} = 0,75$

станта ${}^3J_{\text{gem}}$ является положительной, исходя из чего указывают и знаки других констант.

Гемминальные константы протон-протонного взаимодействия меняются в пределах от $-21,5$ Гц (циклопентендион) до $+42,4$ Гц (формальдегид). По значениям этих констант можно судить о различного рода электронных эффектах. Электроподоюрные заместители при метиловой группе приводят к увеличению константы ${}^2J_{HH}$.

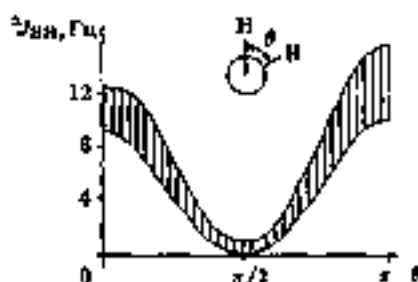


Рис. 18.11. Зависимость спин-спиновой константы спин-спинового взаимодействия для фрагмента H-C-C-H от двугранного угла

Из теории следует, что спин-спиновые константы спин-спинового взаимодействия протонов ${}^3J_{HH}$, как правило, должны иметь положительный знак. Это наряду с положительным значением ${}^1J_{1,OH}$ (см. выше) служит отправной точкой для определения знаков в других случаях. Константы ${}^3J_{HH}$ меняются в более узких пределах (4–20 Гц), чем геминальные, но они также, а иногда даже более чувствительны к структурным и конформационным изменениям. По значениям ${}^3J_{HH}$ легко идентифицируются *цис*- и *транс*-изомеры замещенного этилена (${}^3J_{HH \text{ цис}} < {}^3J_{HH \text{ транс}}$).

При исследовании конформаций алициклических соединений и поворотной изомерии производных этана можно использовать зависимость констант ${}^3J_{HH}$ от двугранного угла фрагмента H-C-C-H, иллюстрируемую рис. 18.11 и приближенно описываемую уравнением Карлууса:

$${}^3J_{HH} = \begin{cases} K_1 \cos^2 \theta + T & (\theta \text{ от } 0 \text{ до } 90^\circ) \\ K_2 \cos^2 \theta + T & (\theta \text{ от } 90 \text{ до } 180^\circ), \end{cases} \quad (18.26)$$

где $K_1 = 8,5$ Гц; $K_2 = 9,5$ Гц; $T = -0,28$ Гц.

В общем случае для фрагмента X-C-C-Y зависимость константы ${}^3J_{XY}$ от двугранного угла θ может быть записана в виде

$${}^3J_{XY} = A \cos 2\theta + B \cos \theta + C, \quad (18.27)$$

где A , B и C — эмпирические коэффициенты.

Константы спин-спинового взаимодействия протона с другими ядрами и тяжелых ядер между собой варьируются в очень широком диапазоне — от десятков до тысяч и более герц (в абсолютных величинах), что на некоторых примерах иллюстрирует табл. 18.8.

Для сравнения спин-спиновой связи ядер различных элементов оказались полезными так называемые приведенные константы

Таблица 18.8. Значения некоторых констант спин-спинового взаимодействия ядер разных элементов J_{AB} ($i = 1, 2$)

Соединение	Взаимодействующие ядра	J_{AB} , Гц
$H_2BH_2BH_2$	$^{11}B-^1H$	$^1J = 137$ (терминальная)
	"	$^2J = 48$ (метынаслед)
C_2H_4 (циклобутан)	$^{13}C-^1H$	$^1J = 140$
CH_3OH	"	$^1J = 144$
$HCOOH$	"	$^1J = 218$
CH_2Cl_2	"	$^1J = 162$
CH_3Cl	"	$^1J = 190$
CH_2Br_2	"	$^1J = 208$
CH_2BrCl	"	$^1J = 185$
CH_2BrI	"	$^1J = 153$
$H-F$	$^{19}F-^1H$	$^1J = 615$
CH_3F	"	$^2J = 44$
CH_2F_2	"	$^2J = 53$
CHF_3	"	$^2J = 81$
PH_3	$^{31}P-^1H$	$^1J = 179$
$O_2P-O-PO_2$	"	$^1J = 620$
	$^{31}P-^{31}P$	$^2J = 17$
H		
O_2P-PO_2	$^{31}P-^{31}P$	$^1J = 444$
	$^{31}P-^1H$	$^2J = 94$
H		
PF_3	$^{31}P-^{19}F$	$^1J = 1405$
$POCl_2F$	"	$^1J = 1170$
$P_2O(OH)$	"	$^1J = 980$

($H \cdot A^{-2} \cdot m^{-3}$), учитывая также гиромагнитные отношения взаимодействующих ядер:

$$K_{AB} = \frac{2\pi J_{AB}}{h\nu_A\nu_B} \quad (18.28)$$

Значения приведенных постоянных не меняются для разных изотопов одного и того же элемента. Эту упрощенную константу удобнее использовать в приближенных расчетах.

Анализ структуры спектров ЯМР, рассмотренный выше, касался в основном достаточно простых спектров первого порядка, но часто наблюдаются гораздо более сложные спектры не первого порядка, которые вначале кажутся непонятными. Это случается тогда, когда разность химических сдвигов двух типов ядер не отличается в несколько раз от значения константы спин-спинового взаимодействия, как бывает при наблюдении спектров первого порядка, для которых характерно неравенство $\Delta\delta \gg J$. В спектрах не первого порядка изменяются положение и интенсивность сигналов ЯМР, как указывалось, например, для спектра спиновой системы АВ (с. 439), и расшифровка их требует других подходов.

Поскольку химический сдвиг δ зависит от напряженности внешнего магнитного поля, а константа спин-спинового взаимодействия — нет, то регистрация спектров ЯМР при более высокой напряженности поля позволяет увеличить отношение $\Delta\delta : J$, т. е. приблизить картину спектра к первому порядку.

Спектры не первого порядка возникают также у систем с несколькими наборами химически эквивалентных, но магнитно неэквивалентных ядер, что связано с симметрией системы. В этом случае никакое изменение напряженности поля не приблизит вид спектра к первому порядку.

Анализ спектров не первого порядка, если они не сводятся к первому, требует специального математического аппарата и моделей для расчетов положения и интенсивности линий, а также моделирующих и итерационных программ для пользователя ЭВМ.

Спектроскопия ЯМР

(применение и техника эксперимента)

19.1. Применение
в структурных исследованиях

Спектроскопия ЯМР наряду и в сочетании с другими физическими методами является весьма эффективной при исследовании химического строения молекул стереохимической конфигурации и конформации. В гл. 18 была рассмотрена связь спектров ЯМР со структурой молекул. Для решения обратной задачи, т. е. для получения данных о структуре соединения, требуется использовать по возможности все параметры спектра ЯМР, а это по крайней мере следующие данные:

- 1) химический сдвиг сигнала ЯМР, определяемый по центру сигнала (мультиплета);
- 2) мультиплетность сигнала, связанная с числом взаимодействующих ядер и их спинами;
- 3) константы спин-спинового взаимодействия $^iJ_{AB}$ ядер;
- 4) соотношение интенсивностей компонент мультиплета;
- 5) интегральная интенсивность сигналов (мультиплетов).

Как отмечалось, корреляционные таблицы и диаграммы химических сдвигов для разных изотопов (см. рис. 18.7) — это первое, что может дать ориентировку относительно положения тех или иных структурных элементов в молекуле. Однако все возможные группировки ядер и их сочетания, как и непрерывно растущее число данных, не могут быть охвачены никакими таблицами и диаграммами. Их можно хранить в памяти ЭВМ, обслуживающих информационно-поисковые системы.

Существенный разброс значений химических сдвигов, наблюдаемых для одних и тех же структурных фрагментов молекул различных соединений, ограничивает возможности структурных исследований с применением корреляционных таблиц и диаграмм реперным только некоторым простейшим задачам. Используются часто эмпирические подходы с привлечением разнообразных корреляционных соотношений и аддитивных схем расчета химических сдвигов.

В качестве примера можно привести корреляцию химического сдвига протонов с электроотрицательностью заместителей, позволяющую кроме оценки значений δ по известной шкале электроотрицательностей проводить и обратную процедуру — по значениям δ определять электроотрицательность заместителя, от которой зависит электронная плотность около протонов. Так, для фрагмента $-\text{CHX}-\text{CH}-$ при увеличении электроотрицательности атома X сигнал ближайшего протона смещается в сторону меньшей напряженности поля, т. е. химический сдвиг растет (α -эффект), а сигнал более удаленного протона — в сторону более сильного поля, т. е. химический сдвиг падает (β -эффект). Или, например, для протонов углеродного радикала в соединениях $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{X}$ химические сдвиги могут быть описаны зависимостью

$$\delta_{\text{CH}_2} - \delta_{\text{CH}_3} = 1,464E_X - 2,61 \text{ м. д.}, \quad (19.1)$$

где E_X — электроотрицательность атома X. Аналогичные линейные зависимости наблюдаются и для ряда других соединений RX (R — различные радикалы), но пределы применимости уравнений вида (19.1), конечно, весьма ограничены.

Один из примеров простых аддитивных схем расчета химических сдвигов представлен в виде следующего уравнения (Грант и Под), по которому можно определить химический сдвиг в спектроscopy ЯМР ^{13}C для k -того углеродного атома δ_C^k в ациклических углеводородах:

$$\delta_C^k = \delta_{07} + \sum_{i=1}^m n_i^k \Delta_i, \quad (19.2)$$

где δ_{07} — эталонный сдвиг, n_i^k — число заместителей в i -том положении относительно k -того атома; Δ_i — инкремент химического сдвига от i -того заместителя (равен 9,1; 9,4; -2,5; 0,3 и 0,1 м. д. для заместителей в α -, β -, γ -, δ - и ϵ -положениях).

На рис. 19.1 иллюстрируется, как в ряду фторидов с заместителями $-\text{H}$, $-\text{PF}_2$ и $-\text{SiH}_3$ предсказывается химический сдвиг для соединений $\text{PH}(\text{PF}_2)_2$ и $\text{P}(\text{PF}_2)_2\text{SiH}_3$.

Как уже указывалось, одним из возможных путей упрощения спектров не первого порядка (приближения их к первому порядку за счет увеличения разницы химических сдвигов сигналов) является повышение напряженности постоянного поля H (т. е. исполь-

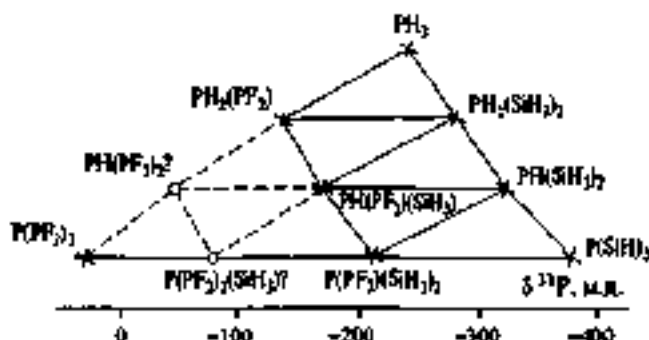
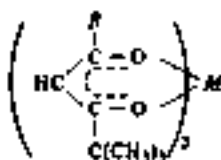


Рис. 19.1. Закономерность изменения химического сдвига $\delta^{31}\text{P}$ в замещенных фосфинах с H, PF_2 и SiH_3 в качестве заместителей: светлые точки — предсказываемые значения

зование соответствующего спектрометра). Другим путем упрощения является применение метода двумерной спектроскопии ЯМР. При отсутствии таких возможностей иногда используется еще один путь — добавка небольших количеств комплексных соединений парамагнитных ионов лантаноидов с diketонами — так называемых сдвигающих реагентов. Эти реагенты могут индуцировать разные по величине сдвиги резонансных сигналов у различных групп протонов, увеличивая расстояния между сигналами и устраняя их перекрытие. Это происходит в результате образования ионов лантаноида дикоординативных координационных связей с какими-то определенными группами атомов исследуемого соединения. Наиболее распространенными сдвигающими реагентами являются хелатные комплексы $\text{Eu}(\text{III})$ и $\text{Pr}(\text{III})$ с diketонами:



в частности с 2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептадионом ($\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,1,1,2,2,3,3-гептафтор-7,7-диметил-4,6-октандионом ($\text{R} = \text{C}_2\text{F}_7$) и др.

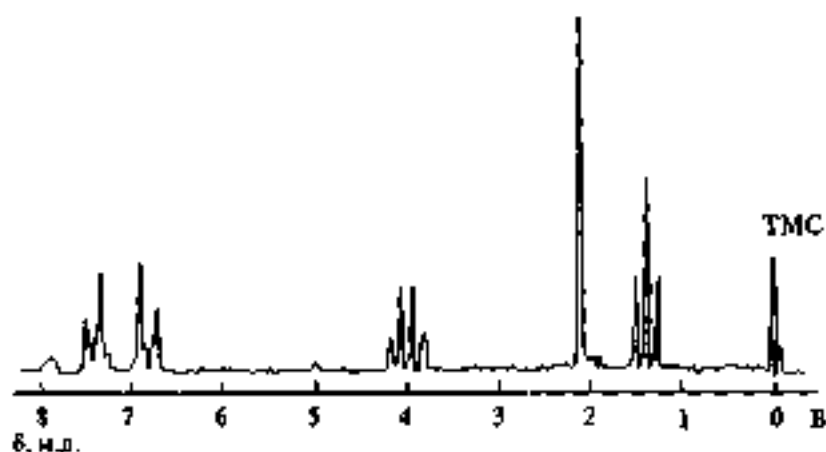
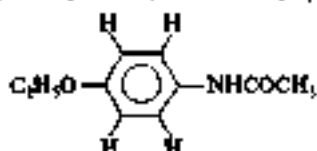


Рис. 19.2. Спектр ПМР соединения $C_{10}H_{13}NO_2$

Рассмотрим один из примеров. На рис. 19.2 представлен спектр ПМР полученного ацетилпроизводным ароматического соединения. Брутто-формула соединения $C_{10}H_{13}NO_2$, т. е. оно относится к производным ряда $C_{10}H_{2n-8}$ и кроме бензольного кольца содержит, очевидно, двойную связь $C=O$ ацетильной группы CH_3CO . В спектре ПМР видны шесть сигналов. Самый интенсивный синглетный сигнал при 2,1 м.д. относится к протонам ацетильной группы. Один из заместителей, несомненно, содержит этильную группу, дающую в спектре кватер ($\delta = 4$ м.д.) и трилет ($\delta = 1,4$ м.д.). Судя по химическому сдвигу протонов группы $-CH_2$, она не связана непосредственно с бензольным кольцом, но связана с атомом кислорода: $-O-C_2H_5$ (вариант $-COOC_2H_5$ отпадает, так как второй атом кислорода содержится в ацетильной группе). Слабый синглетный сигнал ($\delta = 7,9$ м.д.) отвечает одному протону, и на основании значения δ , а также большой ширины его можно было бы отнести к фенольной OH -группе, что не будет согласовываться с брутто-формулой и предыдущими заключениями, или к амидной группе NH , что и соответствует действительности, т. е. имеет заместитель $-NHCOCH_3$. Оставшиеся четыре линии спектра следует отнести к образующим сплюснутую систему A_2B_2 и находящимся в этих парах в орто-положении один относительно другого протонам бензольного кольца, в чем свидетельствуют как химические сдвиги, так

и интенсивности линий. Отсюда следует вывод о пара-замещении бензольного кольца, и окончательное заключение о строении исследуемого соединения, которое выражается формулой:



Значения констант спин-спинового взаимодействия, как следует из обсужденного (см. разд. 18.2.3), также могут служить для целей идентификации и вместе с мультиплетностью и соотношением интенсивности компонент сигнала несут ценную структурную информацию. Прямые и гетероядерные константы (1J и 2J) характерны для типов связей атомов с магнитными ядрами, т. е. для валентных состояний атомов или гибридизации АО. Так, например, константа $^1J_{\text{C-}^{13}\text{C}}$ имеет в зависимости от гибридизации АО углерода примерно следующие значения, Гц: $sp^3 \sim 125$, $sp^2 \sim 160$, $sp \sim 250$; По значениям константы $^1J_{\text{P-}^{31}\text{P}}$ и ~ 400 Гц легко различить трех- и четырехкоординированные атомы фосфора и т. д. Чувствительны эти константы, конечно, и к ближайшему окружению связей.

Вещные константы 2J и константы более дальнего взаимодействия спинов зависят от пространственного строения фрагментов (молекул). Например, по константам 2J идентифицируются цис-, транс-, син-, анти-, поворотные и конформационные изомеры (см. табл. 18.7 и рис. 18.10) при условии статической изомерии, т. е. когда потенциальные барьеры изомеризации достаточно велики. Имеется также возможность изучения методом спектроскопии ЯМР, в частности, по константам спин-спинового взаимодействия хиральности молекул, т. е. свойства быть несовместимым со своим зеркальным отображением.

Существенное значение для структурных исследований, особенно в неорганической химии, имеет влияние изотопов низкого природного содержания («примесных спинов») на спектр ЯМР основных ядер изучаемого соединения. Когда рассматриваются спектры ЯМР на ядрах ^1H , ^{19}F , ^{31}P , ^{103}Rh и др. ($I = \frac{1}{2}$), природное содержание которых 100% или близко к таковому (в обогащенных образцах), а в молекулах присутствуют только такие ядра, указанной проблемы не возникает. Но часто при исследовании спектров ЯМР приходится сталкиваться с проявлением эффекта «примесных спинов», например изотопов ^{13}C , ^{29}Si , ^{183}W и др.

Так, большинство молекул WF_6 (~ 86%) содержит немагнитное ядро W ($I = 0$), и только 14% содержит ядро ^{183}W ($I = \frac{1}{2}$), которое дает сильный сигнал ЯМР, обусловленный спи-спинным взаимодействием с шестью эквивалентными ядрами ^{19}F . т. е. спектры ЯМР самих примесных ядер определяются обычными правилами, обсуждавшимися выше для изотопов высокого содержания. Все 100% молекул WF_6 дают, однако, спектр ЯМР ^{19}F , но для ~ 86% молекул этот спектр представляет синглет, а для 14% дублет с расщеплением $^1J_{WF}$, обусловленный спи-спинным взаимодействием с ядром ^{183}W . Таким образом, спектр ЯМР ^{19}F соединения WF_6 в итоге представляет как бы триплет из центральной линии и двух сателлитов с отношением интенсивностей примерно 1 : 12 : 1 [(14 : 86) ≈ (1 : 6)]. Из такого рода спектров получают много полезной структурной информации.

19.2. Физико-химические применения

Характеристики спектров ЯМР находят применение не только в структурно-аналитических, но и в других целях. Найдем много коррелируемых соотношений спектральных параметров в рядах соединений с другими физико-химическими характеристиками (например, химического сдвига от электроотрицательности заместителей в ближайшем окружении данного атома). В физической органической химии находят применение корреляции δ с индексами реакционной способности, постоянными Гаммета и Тафта заместителей в ароматических соединениях и т. п.

Успешно применяют спектроскопию ЯМР для изучения донорно-акцепторных комплексов. Получены структурные данные о таких интермедатах многих практически важных химических реакций, какими являются карбатовые и карбамонные.

Для изучения механизмов и кинетики химических реакций применяются метод струи и метод остывающей струи. В последние годы большие успехи достигнуты в этом направлении благодаря применению спектроскопии ЯМР для наблюдения за ходом реакции с одновременной идентификацией промежуточных продуктов (интермедатов). В проточных системах происходит некоторое дополнительное уширение линии, определяемое соотношением

$$\frac{1}{\pi T_{2(\text{эф})}} = \frac{1}{\pi T_{2(\text{стат})}} + \frac{1}{\tau}, \quad (19.3)$$

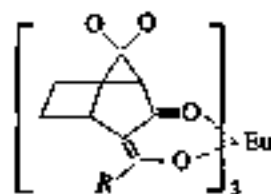
где $T_{2(\text{эф})}$ — наблюдаемое или эффективное время спин-спинной релаксации в потоке, $T_{2(\text{стат})}$ — время релаксации для статического образца; t — время пребывания образца в измерительных катушках.

Чем больше скорость потока (меньше t), тем больше уширение, но оно предсказуемо и может быть скорректировано. Метод остановленной струи используется для измерения скорости образования и распада интермедиагов, когда после остановки потока многократно и быстро осуществляется регистрация соответствующей области спектра. Такие исследования получили развитие особенно в результате появления и внедрения в практику импульсной фурье-спектроскопии.

Эффективный метод изучения химических реакций, протекающих с промежуточным образованием радикальных пар, основывается на использовании явления так называемой химической димеризации ядер (ХПЯ), сведения о котором, как и о явлении химической гиперфинной структуры электронов, изложены в гл. 20, посвященной рассмотрению спектроскопии ЭПР.

Интенсивность линий в спектрах ЯМР может использоваться не только для расшифровки спектров и структуры молекул, но и для количественного анализа. Метод спектроскопии ЯМР применяется в этих целях как в статических условиях (например, ЯМР ^{19}F и на других ядрах) при соответствующей калибровке и приняты меры предосторожности для устранения ошибок из-за явлений насыщения переходов, так и в динамических условиях.

Следует отметить, что спектры ЯМР оптически изомеров в оптически неактивной (ахиральной) среде не различаются между собой. Для индуцирования их неэквивалентности, делающей возможным исследование оптической чистоты, в раствор обычно добавляют хиральный адвизионный реагент, например трис-(3-трифторметилокси-метил-*н*-камфорато)-европий:



19.3. Динамический ЯМР

Спектроскопия ЯМР широко и успешно применяется для исследования равновесных химических превращений и обменных процессов, при которых периодически меняется строение, в следовательно и электронное окружение магнитных ядер и спин-спиновое взаимодействие ядер, т. е. химические сдвиги δ и константы J . К таким процессам относятся как внутримолекулярные превращения (заторможенное внутреннее вращение, инверсия пирамидальной системы связей у азота, инверсия циклов, таутомерия и т. д.), так и межмолекулярные обменные и другие равновесные химические реакции (протоновый обмен в водных растворах карбоновых кислот, аммиака, лигандный обмен, рекомбинация ионов, биохимические взаимодействия фермент-субстрат и т. д.).

Характеристическое время метода ЯМР (временная шкала) охватывает диапазон от 10^{-1} до 10^{-8} с. В соответствии с принципом неопределенности Гейзенберга

$$\Delta E \Delta t \geq h. \quad (19.4)$$

Учитывая, что $\Delta E = h\nu$, и отождествляя Δt с временем жизни τ ядра в одном из состояний, можно записать:

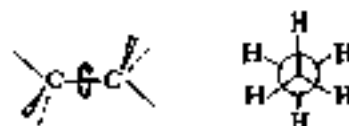
$$\Delta \nu \tau \geq 1/(2\pi), \quad (19.5)$$

где $\Delta \nu$ — разность резонансных частот (химических сдвигов или констант спин-спинового взаимодействия).

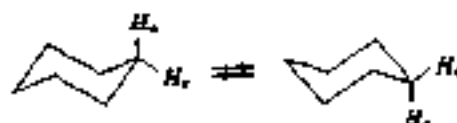
Рассмотрим простейший случай реакции двухпозиционного обмена:



где A и B — формы молекул с разным положением обменивающихся ядер, время жизни которых τ_A и τ_B . Будем считать, что ядра в состояниях A и B имеют одинаковое время спин-спиновой релаксации T_2 , и введем эффективное время жизни $\tau = \chi_A \tau_A = \chi_B \tau_B$, где молярные доли χ_A и χ_B ($\chi_A = 1 - \chi_B$) легко выражаются через константу равновесия. Для вырожденных случаев, когда потенциалы ямы для молекулярных форм A и B одинаковы, например, для устойчивых шахматных конформаций этана при заторможенном внутреннем вращении:



или для конформаций кресла циклогексана:



$$\lambda_A = \lambda_B = 1/2, \text{ а } \tau = \tau_A/2 = \tau_B/2.$$

Время жизни связано с константами скорости реакций. Для рассматриваемого случая $k_A = 1/\tau_A$, и обе величины находятся в зависимости от потенциального барьера (энергии активации) обменной реакции и температуры. Из теории активного комплекса известна следующая зависимость константы скорости:

$$k = \kappa \frac{kT}{h} \exp(-\Delta G^\ddagger / RT), \quad (19.6)$$

где κ — трансмиссионный коэффициент; k — постоянная Больцмана; ΔG^\ddagger — свободная энергия активации ($\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$). Часто принимают условие равенства свободной энергии активации потенциальному барьеру ($\Delta G^\ddagger \approx \Delta H^\ddagger \approx V_0$), предполагая $\Delta S^\ddagger = 0$ и $\kappa = 1$. Тогда

$$k = A \exp(-V_0/RT) \quad (19.7)$$

или, пренебрегая зависимостью коэффициента A от температуры,

$$\boxed{k = 6,2 \cdot 10^{12} \exp(-V_0/RT)} \quad (19.8)$$

Формулой (19.8) обычно и пользуются для оценок $V_0 \approx \Delta G^\ddagger$ по константам скоростей обменных процессов, найденным методом динамической спектроскопии ЯМР.

Вид сигнала ЯМР сложным образом зависит от τ и резонансных частот, но, следуя условию (19.5), по соотношению τ и $\Delta\nu_{AB}^0 \approx \nu_A^0 - \nu_B^0$ можно выделить ряд характерных областей обмена. Если удовлетворяется неравенство

$$\tau \gg 1/\Delta\nu_{AB}^0, \quad (19.9)$$

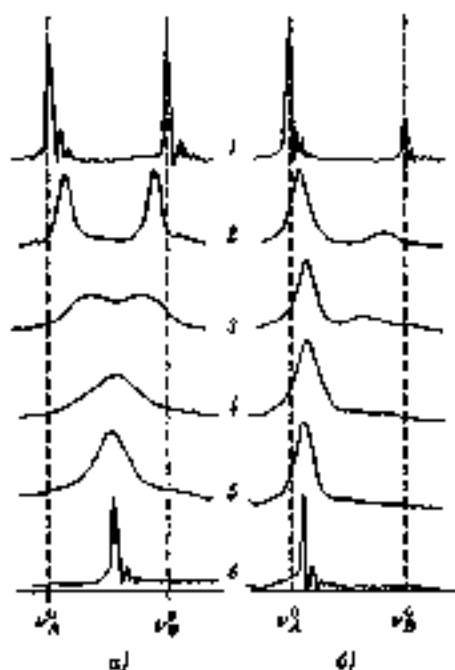


Рис. 19.3. Температурная зависимость формы сигналов ЯМР для двухпозиционного обмена $A \rightleftharpoons B$:

а - вырожденная система ($\tau_A = \tau_B$); б - невырожденная система ($\tau_A > \tau_B$)

то наблюдаются отдельные сигналы ν_A^0 и ν_B^0 для состояний А и В, т. е. обмена либо нет, либо он медленный ($V_0 \geq 100$ кДж/моль): $\nu_A \neq \nu_B^0$ и $\nu_B \neq \nu_A^0$ (рис. 19.3, а, позиции 1 и 2), а $\Delta\nu_{AB} \neq \Delta\nu_{AB}^0$. Возможно обменное уширение сигнала, которое для сигнала А имеет вид

$$\delta\nu_A = \frac{1}{\pi T_2} + \frac{1}{\pi \tau_A}, \quad (19.10)$$

где первый член — релаксационный, а второй — обменный.

Для вырожденных систем оба сигнала ν_A и ν_B ведут себя одинаково (рис. 19.3, а), а для невырожденных систем сигнал менее заселенного состояния «размывается» быстрее (ν_B на рис. 19.3, б).

В области промежуточного обмена ($20 < V_0 < 100$ кДж/моль) время жизни сравнимо с обратной разностью частот отдельно наблюдаемых сигналов:

$$\tau \approx 1/\Delta\nu_{AB}^0 \quad (19.11)$$

и по мере уменьшения τ линии все более сближаются и размываются, затем образуют общий контур и, наконец, сливаются в одну линию (рис. 19.3, а, б, позиции 3–5). Для вырожденных систем точка слипания (квантовая коалесценция) соответствует

$$\tau = \sqrt{2}/2\pi\Delta\nu_{AB}^0, \quad (19.12)$$

для невырожденных ее точно определить нельзя.

Наконец, при быстром обмене ($V_0 < 20$ кДж/моль), когда

$$\tau \ll 1/\Delta\nu_{AB}^0, \quad (19.13)$$

в спектре будет наблюдаться одна линия (рис. 19.3, а, б, позиция 6) при частоте $\nu = \chi_A\nu_A^0 + \chi_B\nu_B^0$. Ее ширина для вырожденных систем определяется формулой

$$\delta\nu \approx \frac{1}{\pi T_2} + \tau^2\tau(\Delta\nu_{AB}^0)^2, \quad (19.14)$$

а для невырожденных

$$\delta\nu = \frac{1}{\pi T_2} + 4\pi^2\chi_A^2\chi_B^2(\Delta\nu_{AB}^0)^2(\tau_A + \tau_B). \quad (19.15)$$

При медленном и промежуточном обмене в вырожденных системах отношение наблюдаемой разности частот $\Delta\nu_{AB}$ к разности $\Delta\nu_{AB}^0$ в отсутствие обмена

$$\frac{\Delta\nu_{AB}}{\Delta\nu_{AB}^0} = \left(1 - \frac{1}{2\tau^2\tau^2(\Delta\nu_{AB}^0)^2}\right)^{1/2}. \quad (19.16)$$

При больших значениях $\Delta\nu_{AB}$ анализ формы линии существенно затруднен.

Метод динамического ЯМР позволяет изучать кинетику реакций первого порядка с константами скорости от 10 до 10^8 с⁻¹, что соответствует свободным энергиям активации (барьеру) от десятков до 100 кДж/моль. Быстрые процессы обнаруживаются по уширению линий дополнительно к релаксационному. Если для надежности идентификации такого дополнительного уширения принять его величину не менее 2 Гц, то, используя формулу (19.14) для вырожденных систем, можно оценить верхний предел констант скоростей, допустимых для определения при заданной разности $\Delta\nu_{AB}^0$:

$$k_{\text{пред}} = \frac{1}{4}\pi^2(\Delta\nu_{AB}^0)^2. \quad (19.17)$$

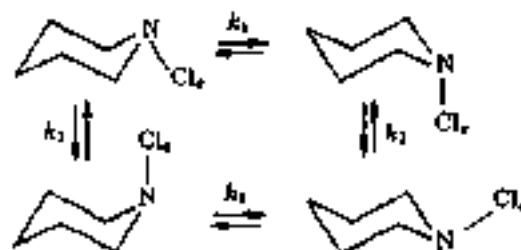
Из формулы (19.17) следует, что возможности метода зависят от разности резонансных частот.

В спектроскопии ЯМР эксперимент обычно проводится при температурах в диапазоне $\sim 120\text{--}470\text{ K}$, но не всегда удается исследовать спектры в достаточно широком интервале температур даже этого диапазона, что ограничивает круг изучаемых процессов. Так, даже при нагревании до $\sim 200^\circ\text{C}$ (верхний температурный предел, обусловленный конструктивными характеристиками спектрометров) для систем с энергией активации обменного перехода $\sim 80\text{--}100\text{ кДж/моль}$ будет наблюдаться лишь начало медленного обмена.

В невырожденных системах, если содержание одной из форм менее 1% ($\chi_B < 0,01$), т. е. разность энергий форм ΔG (или, грубо, ΔV — разность глубин потенциальных ям) более $\sim 15\text{ кДж/моль}$, то чувствительность метода динамического ЯМР становится недостаточной для фиксирования обменного процесса. Оптимально его применение к изучению состояний при сравнимых заселенностях.

Рассмотрим некоторые примеры. Упомянутая ранее инверсия циклогексанового кольца в конформациях кресла приводит к «обмену» аксиальных и экваториальных протонов местами. При комнатной температуре в спектре ПМР наблюдается только один сигнал и лишь при понижении температуры (до $\sim -70^\circ\text{C}$) видны отдельные линии аксиальных и экваториальных протонов. Процесс инверсии циклогексана можно отнести к типу промежуточного обмена вырожденной двухпозиционной системы. Методом динамического ЯМР константа скорости обмена (при указанной T) найдена как $k = 60\text{ с}^{-1}$, а барьер инверсии $V_0 = 42,2\text{ кДж/моль}$.

Интересный пример четырехпозиционного обмена представляют конформационные переходы: кресло \rightleftharpoons кресло N -хлорпиперидина:



Здесь переход аксиальной конформации в экваториальную $a \rightleftharpoons e$ может происходить как путем инверсии шестичленного цикла, характеризующейся константой скорости k_1 , так и путем инверсии пирамидальной системы связей при N (константа скорости k_2). Методом динамического ПМР (характеристическое время ЯМР $\sim 10^{-4}$ с) были определены константа первого процесса k_1 и потенциальный барьер инверсии цикла $V_0^{\text{цикл}} \approx 56,5$ кДж/моль. Вторым процессом, хотя и относящимся тоже к промежуточному обмену, оказывается несколько быстрее. Он изучен методом динамического ЯМР ^{13}C ($t \sim 10^{-6}$ с), и барьер инверсии связей при N оценен как $V_0^{\text{инв}} \approx 46$ кДж/моль. Оба значения барьера являются эффективными величинами, так как это слабо невырожденная система, т. е. аксиальная и экваториальная конформации $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{NCl}$ различаются по энергии ($\Delta V \approx \Delta C^0 \approx 6$ кДж/моль, конформация e обладает меньшей энергией), и энергии активации переходов $a \rightarrow e$ и $e \rightarrow a$ также различаются (на указанную величину).

Возможные осложнения при изучении динамических процессов из-за наличия спин-спинового взаимодействия, его температурной зависимости, одновременно протекающих обменных реакций и некоторых других причин обходят, применяя методы *многократного резонанса* и другую технику спектроскопии ЯМР, рассматриваемую ниже.

19.4. Техника и методика эксперимента

19.4.1. Спектрометры ЯМР

Устройством спектрометров ЯМР предусматривается возможность выполнения условий ядерного магнитного резонанса (18.10), и при рассмотрении в разд. 18.1.3 принципов реализации этих условий была показана блок-схема спектрометра стационарного типа (см. рис. 18.3). Современным спектрометрам ЯМР предназначены обычно для работы на разных ядрах, что достигается изменением диапазона генерируемых частот. Это относится как к спектрометрам стационарного типа, так и к импульсным фурье-спектрометрам, которые отличаются способом генерирования высокой частоты.

После внедрения в 60-х годах прошлого столетия в физический эксперимент электронно-вычислительной техники была реализована возможность получения спектров ЯМР высокого разрешения путем фурье-преобразования сигнала ССИ (см. разд. 18.1.3) после

воздействия короткого (порядка 10^{-5} – 10^{-6} с) мощного (от 1 кВт) импульса электромагнитного поля с несущей частотой ν . Действие импульса B_1 продолжительностью t_p состоит в повороте вектора намагниченности M на угол α , равный $\gamma_N B_1 t_p$ (см. уравнение (18.14)).

Частота ν не обязательно должна совпадать с резонансной частотой так как при малой продолжительности импульса его можно представить как целый интервал частот $\Delta\nu$ или сумму бесконечного числа гармоник (членов разложения в ряд Фурье). Этот интервал, обратно пропорциональный продолжительности импульса, можно представить как $\nu \pm 1/t_p$.

При этом в интервале $\Delta\nu$ найдется частота, совпадающая с резонансной ν_0 , т. е. произойдет поворот вектора намагниченности в плоскость xz и наведение в катушке ОСИ, если $t_p \ll \frac{1}{\Delta\nu}$. Так, например, микросекундный импульс может возбудить все переходы ядер с резонансными частотами в интервале ~ 50 кГц.

На практике осуществляется многоимпульсная (с промежутками t между импульсами в несколько секунд) последовательность с накоплением сигнала ОСИ и Фурье-преобразованием полученной интерферограммы на ЭВМ. Интерферограмма, представляющая суперпозицию ОСИ, является функцией времени $f(t)$ и зависит от спектра резонансных переходов ядер (ЯМР), который обозначим как функцию $F(\nu)$. Экспериментатора интересует обратная задача — получение спектра ЯМР. Это достигается Фурье-преобразованием временной функции в частотную:

$$F(\nu) = 2\pi \int_0^{\infty} e^{i\nu t} f(t) dt. \quad (19.18)$$

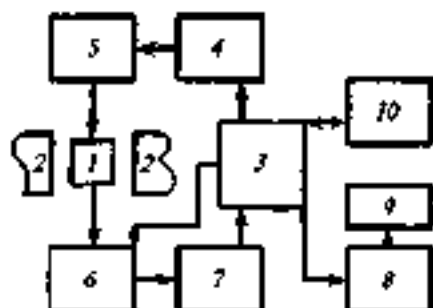
Для регистрации сигналов ОСИ обычно требуется в сотни раз меньше времени, чем для записи спектра ЯМР на стационарном спектрометре. Время Фурье-преобразования интерферограммы на ЭВМ также мало. Таким образом, за короткое время может быть накоплено и усреднено много сканов¹⁾, что дает многократный (в десятки — сотни раз) выигрыш в чувствительности метода (отношении сигнал/шум).

Применение импульсной Фурье-спектроскопии ЯМР особенно эффективно при изучении спектров изотопов с низким естественным содержанием. В настоящее время стала рутинной регистрация

¹⁾ Пробег спектрального интервала с регистрацией спектра и запоминанием его ЭВМ.

Рис. 19.4. Блок-схема импульсного фурье-спектрометра ЯМР.

1 — образец; 2 — полюса магнита; 3 — ЭВМ; 4 — генератор, 5 — усилитель мощности; 6 — приемник; 7 — аналогоцифровой преобразователь; 8 — цифроаналоговый преобразователь; 9 — калькулятор, 10 — терминал (оператор)



спектров ЯМР ^{13}C , распространяется спектроскопия ядер ^{15}N , ^{17}O , ^{19}F , ^{31}P .

При импульсной технике фурье-спектроскопии ЯМР интенсивность спектральных линий зависит от времени спин-решеточной релаксации T_1 , которое может сильно различаться для разных ядер одного изотопа в молекуле, но эти затруднения легко преодолеваются. В стационарном методе таких трудностей вообще нет, и интенсивность пропорциональна числу ядер.

Принципиальная блок-схема импульсного спектрометра показана на рис. 19.4. К основным его преимуществам относится прежде всего высокая мощность генератора (до 1 кВт, тогда как в стационарном спектрометре доли ватт) импульса электромагнитного поля порядка 10^{-1} –1 Т. Контур датчика ЯМР, подводивший радиочастотное поле H_1 , должен надежно работать в этих жестких условиях и быть чувствительным к слабым сигналам ССИ в промежутках между импульсами, поэтому его связь с генератором и приемником должна удовлетворять более высоким конструкционным требованиям, чем в стационарном спектрометре. Это же относится ко второму контуру, подводившему вторую частоту ω_2 для двойного резонанса (см. ниже), и третьему контуру датчика, служащему для стабилизации условий резонанса. Для формирования всех видов импульсов имеются модулятор и программирующий блок. Фазочувствительный детектор обеспечивает высокое отношение сигнала к шуму.

На совмещенную с фурье-спектрометром ЯМР электронно-вычислительную машину, являющуюся, по существу, его неотъемлемой составляющей, возлагаются функции управления спектрометром по заданной программе или в соответствии с командами, подаваемыми оператором. ЭВМ формирует импульсы, накапливает

сигнал ССИ, преобразуя его в спектр, хранит информацию в памяти и по команде выдает или в цифровом виде, или через цифроаналоговый преобразователь графически. Кроме того, ЭВМ может выполнять много других операций по обработке данных, улучшению качества спектра, упорядочению и систематизации информации.

19.4.2. Двумерная спектроскопия ЯМР

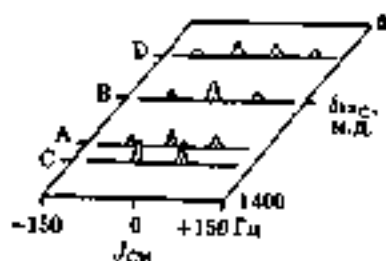
В конце 70-х годов прошлого века появилась новая перспективная методика импульсной спектроскопии — двумерная спектроскопия ЯМР¹⁾ в нескольких ее разновидностях в зависимости от набора формируемых импульсов. При многоимпульсной последовательности промежутки между импульсами влияют на вид получаемого спектра ЯМР. Можно получить, например, ряд спектров обычного Фурье-преобразованием сигнала ССИ при закономерном увеличении времени задержки t (промежутков между импульсами). В каждом из этих спектров интенсивность представлена как функция частоты ν . После этого при фиксированном значении частоты в этом наборе спектров можно провести еще одно преобразование сигнала эха ССИ, представив интенсивность как функцию времени t задержки импульсов.

Если это проделать для всех частот, то в результате и будет получен «двумерный» спектр как функция двух частот: частоты импульса (полю) ν и частоты следования импульсов $1/t$.

Наиболее важным вариантом методики 2D ЯМР является так называемая двумерная δ - J -спектроскопия, в которой дается зависимость интенсивности от двух аргументов — химического сдвига δ и константы спин-спинового взаимодействия J . Эти аргументы откладываются на взаимно перпендикулярных осях координат, а фактически трехмерное изображение спектра напоминает горный рельеф (рис. 19.5). При $J = \text{const}$ (δ -сечение) получается набор синглетных сигналов групп неэквивалентных ядер, а при каждом $\delta = \text{const}$ (J -сечение) получается информация о мультиплетности сигналов и константах спин-спинового взаимодействия. Метод позволяет избежать перекрытия мультиплетов и упростить расшифровку спектров. Большим преимуществом является также более высокое разрешение в двумерном спектре ЯМР.

¹⁾ Иногда обозначают 2D ЯМР (от англ. two-dimensional — двумерная).

Рис. 19.5. Вид спектра ^{13}C ЯМР $\text{HOCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2$ в трехмерном пространстве, полученного методом двумерной (2D) δ -J-спектроскопии



Метод 2D ЯМР спектроскопии требует высококачественной аппаратуры и более длительного времени эксперимента, чем в обычной импульсной фурье-спектроскопии.

19.4.3. Двойной резонанс

Обычный эксперимент в спектроскопии ЯМР предусматривает наложение одного радиочастотного поля $\mathbf{B} = B_1^0 \cos(2\pi\nu t + \delta)$ перпендикулярно статическому полю $\mathbf{B}_0 \perp \mathbf{B}$ (однократный резонанс, см. разд. 18.1). Однако большинство современных спектрометров ЯМР дают возможность работать в условиях двойного резонанса, когда дополнительно к полю регистрации \mathbf{B}_1 , накладывается второе возмущающее радиочастотное поле \mathbf{B}_2 , причем также $\mathbf{B}_2 \perp \mathbf{B}$. Если наблюдает спектр ЯМР ядер A на частоте ν_1 для системы взаимодействующих ядер $[AX]$, то частота возмущающего поля ν_2 выбирается в резонансной области ядер X , что обозначается следующим образом: $A = \{X\}$, например $^{13}\text{C} = \{^1\text{H}\}$ (ядра ^{13}C наблюдаются, протоны облучаются).

Методы двойного резонанса различают по видам в зависимости от способа генерации частоты ν_2 , способов изменения (развертки) ν_1 и ν_2 и от мощности возмущающего поля (амплитуды B_1^0). В разных методах могут наблюдаться разные эффекты возмущения спектра — изменение распределения интенсивности и положения линий, упрощение и детализация спектра. По наблюдаемому спектру кроме данных о ядрах A получают информацию и о ядрах X без прямого наблюдения спектра ЯМР этих ядер, а некоторые данные могут быть получены только методом двойного резонанса.

Рассмотрим сливную систему $[AB]$, энергетические уровни которой во внешнем магнитном поле схематично показаны на рис. 19.6. Первая буква в обозначении мультипликативной функ-



Рис. 19.6. Схема уровней энергии и переходов для спиновой системы АВ, $J_{AB} \neq 0$

при спиновом состоянии относится к ядру А, а вторая — к ядру В. При тепловом равновесии различия в заселенности уровней пропорциональны разностям их энергий, так как по сравнению с kT они малы. На рис. 19.7, а показан спектр однократного ЯМР в таких условиях.

Если частота ν_2 совпадает с частотой некоторого перехода, например ν_2 на рис. 19.6, и амплитуда γB_2^0 сравнима по величине с фактором $(T_1 T_2)^{-1/2}$, то вырабатывается заселенность уровней $\alpha\alpha$ и $\alpha\beta$, т. е. происходит насыщение уровня $\alpha\beta$ по ядру В. Тогда интенсивность линии, соответствующей переходу A_1 , уменьшится, интенсивность линии перехода A_2 увеличится, а линия перехода B_1 исчезнет (рис. 19.7, б). Это явление называется ядерным эффектом Оверхаузера (ЯЭО), на котором и основан метод спектроскопии межядерного двойного резонанса (ИНДОР¹⁾).

Аналогичным образом облучение системы [АВ] частотой перехода ν_2 приведет к увеличению интенсивности линии перехода A_1 и к уменьшению интенсивности линии A_2 . Один из способов представления спектров ИНДОР показан на рис. 19.7, в; в такой записи спектр при насыщении частотой перехода ν_1 является разностью спектральных кривых, показанных на рис. 19.7, а и б). Легко получать такие спектры на обычных спектрометрах непрерывного типа (или стационарных), проводя сканирование по частоте поля ν_2 .

¹⁾ От англ. *intermediate double resonance (INDOR)*.

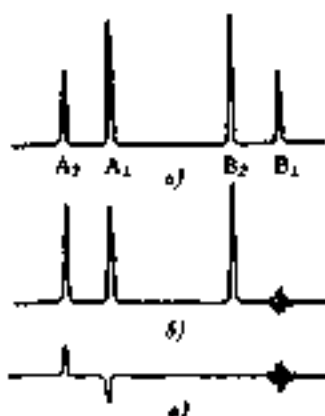


Рис. 19.7. Вид спектров ЯМР спиновой системы [AB]:

а — спектр однократного резонанса; б — эффект Оверхаузера при насыщении перехода B_1 ; в — спектр ИНДОР, эквивалентный разности спектров а и б

Когда ν_2 совпадает при сканировании с частотой перехода B_1 , наблюдается картина, аналогичная приведенной на рис. 19.7, б, а когда ν_2 совпадает с частотой перехода B_2 , наблюдается обращение этих пиков (A_1 — положительный, A_2 — отрицательный). Таким образом, спектр ИНДОР при наблюдении только линий ядер А позволяет определять резонансные частоты ядер В.

Величина ЯЭО зависит от механизмов релаксационных процессов. Когда при двойном резонансе А — В доминирующее значение имеет диполь-дипольный механизм релаксации, эффект максимален и описывается величиной

$$\text{ЯЭО}_{\text{max}} = 1 + \gamma_B/2\gamma_A. \quad (19.19)$$

Например, в случае $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ $\text{ЯЭО}_{\text{max}} \approx 3,0$, что дает существенное увеличение отношения сигнал/шум в спектрах ЯМР ^{13}C двойного резонанса. Указанные механизмы релаксации и значение ЯЭО обычно относятся только к непосредственно связанным атомам углерода и водорода.

При отрицательном значении какого-то из гиромагнитных отношений γ_B или γ_A ЯЭО_{max} может быть отрицательным. Так, например, для $^{29}\text{Si}-(^1\text{H})$ $\text{ЯЭО}_{\text{max}} \approx -1,5$, а для $^{15}\text{N}-(^1\text{H})$ $\text{ЯЭО}_{\text{max}} \approx -4$. Но ожидаемый эффект может иногда не наблюдаться, так как минимальная и максимальная величины ЯЭО могут иметь разные знаки, т. е. на практике не исключается случай $\text{ЯЭО} = 0$. Очевидно, что данные о ЯЭО полезны при изучении механизмов релаксационных процессов.

Поскольку вклад диполь-дипольного механизма релаксации зависит от расстояния между ядрами (для ядер со спином $\frac{1}{2}$ он обратно пропорционален шестой степени расстояния), ЯЭО может использоваться в конформационных исследованиях. Так, например, применяя гомоядерный двойной резонанс $^1\text{H}-\{^1\text{H}\}$, регистрируют сначала обычный спектр однократного ПМР, а затем накладывают поле \mathbf{B}_{12} с частотой ν_2 в резонансной области какой-то определенной группы протонов. В разностном спектре будут наблюдаться ПМР только от протонов, расположенных близко к облучаемым, т. е. имеющих с ними спин-спиновую связь. Последовательно проводя такой эксперимент с разными группами протонов (меняя ν_2), можно получить полное представление об относительном расположении протонов в молекуле.

Для регистрации спектров двойного резонанса применяются как стационарные, так и импульсные методы. В фурье-спектрометрах выравнивание заселенностей достигается применением 90° -ного импульса, и получаемый эффект в изменении интенсивностей ничем не отличается от наблюдаемого на стационарных. В то же время 180° -ный импульс обращает спины \mathbf{B} , т. е. меняет их поляризацию, а значит, обращает и заселенность соответствующих уровней. Это приводит к более кардинальному изменению интенсивности линий, соответствующих переходам A , т. е. значительно повышает чувствительность метода.

Тотальный двойной резонанс, или метод спиновой развязки, требует дальнейшего повышения мощности второго поля. При $\gamma D_{12}^0 \gg J$ можно добиться полного коллапса расщеплений, связанных с облучаемым ядром. Этот метод находит широкое применение. В спектроскопии ПМР он используется для упрощения спектров и доказательства спиновой связи групп. В спектроскопии ЯМР ^{13}C обычно бывает необходима полная развязка от всех протонов ($^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$).

В методе тройного резонанса кроме поля регистрации \mathbf{B}_1 на образец накладываются еще два поля: \mathbf{B}_{12} и \mathbf{B}_{13} . Ничего принципиально нового по сравнению с двойным резонансом это не дает, но возможны различные сочетания рассмотренных выше видов двойного резонанса. Например, одно из полей используют для спиновой развязки с ^1H , а другое поле - для создания тиклпша. При наличии спектрометров ЯМР на многие ядра метод тройного резонанса применяется редко, но при использовании только спектрометра ПМР требуется иногда его применять.

В следующей главе будет рассмотрен метод двойного электрон-ядерного резонанса, на основе которого также получают информацию, аналогичную получаемой из спектров ЯМР.

19.4.4. Образцы, растворители, стандарты

Агрегатное состояние исследуемого вещества играет большую роль в спектроскопии ЯМР. Как уже упоминалось, использование специальной импульсной техники и другие специальные приемы открыли возможность получения хороших спектров ЯМР для образцов в любом агрегатном состоянии. Однако устранение трудностей, связанных с дипольным уширением линий ЯМР в твердых образцах и вязких жидкостях, остается предметом особого рассмотрения. В настоящее время для твердых образцов успешно исследуются спектры высокого разрешения на ^{13}C , ^{14}N , ^{29}Si и других ядрах.

Ограничения в изучении спектров ЯМР газов, обусловленные низкой интенсивностью, также устраняются применением высокочувствительных фурье-спектрометров, но для сложных нелетучих веществ исследования паров практического значения все-таки почти не имеют. Возможно исследование токсичных и агрессивных веществ и, наоборот, объектов *in vivo*.

В подавляющем большинстве случаев спектры ЯМР регистрируются для вязких жидкостей и растворов. При этом подготовка образца предусматривает выбор ампулы, растворителя, концентрации раствора, стандарта для измерения химического сдвига κ , если необходимо, сдвигающих реагентов, калибровочных эталонов и других добавок. Жидкость или раствор должны быть кюветно, тщательно очищены и отфильтрованы от гетерогенных частиц. Особенно важно удалить парамагнитные и ферромагнитные примеси, так как они приводят к чрезвычайно сильному уширению линий и даже исчезновению спектра. В то же время, как было отмечено выше, добавка некоторых парамагнитных комплексов — сдвигающих реагентов не только не портит спектр, но бывает даже полезной. Важен также контроль температуры образца.

В спектроскопии ЯМР используются также стандартные растворители, как тетрагидрофуран $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, хлороформ CH_2Cl_2 и дейтерохлороформ CD_2Cl_2 , ацетон $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ и дейтероацетон $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, бензол C_6H_6 и дейтеробензол C_6D_6 , диметилсульфоксид $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ и др. Различные специальные растворители применяются для проведения исследований при высоких и низких температурах (например, дейтеродиметилсульфоксид и метанол или фреон-12), а

также в случае избирательной растворимости образцов (например, CH_3COOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ и $\text{C}_2\text{D}_5\text{N}$, H_2O и D_2O).

Оптимальные концентрации выбираются с учетом допустимого уровня отношения сигнал/шум и растворимости исследуемого вещества. В спектроскопии ПМР содержание вещества в растворе выражают обычно в мольных долях (%), что удобно при оценке относительных интенсивностей сигналов. Навеска вещества m (г), требуемая для приготовления раствора с концентрацией C , равна

$$m = \frac{V\rho M_A C}{M_B(1-C)},$$

где V — объем растворителя; ρ — плотность растворителя; M_B и M_A — мольные массы растворителя и вещества. Минимальная концентрация вещества составляет примерно 10^{-2} – 10^{-3} моль/л.

Стандарты, применяемые для измерения химических сдвигов δ , рассмотрены выше (см. разд. 18.2.2). На практике используют методы внутреннего или внешнего стандарта. В первом методе стандарт (например, 1–2 капли ТМС) вводят непосредственно в раствор исследуемого вещества. При этом принимают, что стандарт инертен по отношению к растворителю и растворенному веществу (не образует ассоциатов и т. п.). Когда это не так, применяют метод внешнего стандарта. В этом случае раствором стандарта (например, ТМС) заполняют ампулу меньшего диаметра, помещают ее в основную ампулу и каким-то образом центрируют в ней. Во втором методе необходимо вводить поправку на различие в объемной диамалнитной восприимчивости растворов исследуемого вещества и стандарта.

В спектроскопии ЯМР на разных ядрах есть, конечно, свои методические особенности приготовления образцов. Например, для ЯМР ^{13}C требуется обычно ампулы большего диаметра (5–25 мм), чем для ПМР (~5 мм), а в качестве стандартов химических сдвигов, помимо ТМС, иногда используются дейтерированные соединения и т. д. (подробно см. специальную литературу и справочники)

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса

20.1. Теоретические основы метода

Метод спектроскопии ЭПР, являющийся одним из довольно широко применяемых и продуктивных физических методов структурных и кинетических исследований в химии, применим только к парамагнитным образцам. К таким образцам относятся частицы, имеющие неспаренные электроны — свободные радикалы, ион-радикалы, молекулы в триплетных состояниях, комплексы переходных металлов и др., а также фазы, содержащие свободные электроны и другие парамагнитные центры.

Как уже упоминалось, явления ЭПР и ЯМР основаны на одном и том же принципе магнитного резонанса. Различия между ними заключаются в величинах $|\mu_e| \gg |\mu_n|$ и знаках магнитных моментов и взаимодействий, что приводит к серьезным отличиям теории и эксперимента.

Наличие электронного спина и связанного с ним магнитного момента μ_e обуславливает возможность снятия вырождения спиновых состояний внешним магнитным полем и индуцированием переходов между ними. Эти переходы происходят с поглощением энергии электромагнитного излучения в микроволновой (30–2 см) области (СВЧ диапазон 9–35 Гц; интервал значений индукции постоянного магнитного поля 0,34–1,25 Т), что и называют *электронным парамагнитным резонансом* (ЭПР). В зарубежной литературе используется термин *электронный спиновый резонанс* (ESR), однако в рассматриваемом методе радиоспектроскопии состояния из-за спин-орбитальной связи не являются чисто спиновыми, поэтому более адекватно название ЭПР или даже парамагнитный резонанс.

Именно орбитальный вклад в магнитный момент частицы меняет условия резонанса, что проявляется в значении g -фактора (Ланде), и это первая характеристика спектра ЭПР. Второй важнейшей характеристикой, содержащей большую информацию, является сверхтонкая структура спектра, обусловленная электрон-ядерным спин-спиновым взаимодействием. В спектрах ЭПР анизотропных образцов, содержащих парамагнитные центры с $S \geq 1$, может на-

блюдаться также тонкая структура, связанная с расщеплением спиновых уровней энергии в нулевом поле, т. е. без наложения внешнего магнитного поля. Определенную информацию несет ширина сигналов ЭПР. Сам факт наблюдения спектра свидетельствует прежде всего о том, что хотя бы какая-то часть образца содержит парамагнитные частицы или центры, т. е. имеет неспаренные электроны.

20.1.1. Условие ЭПР

Электрон, обладая собственным моментом количества движения (спином) и являясь электрически заряженной частицей, имеет магнитный момент:

$$\mu_e = -g\mu_B S, \quad (20.1)$$

где S — вектор спинового углового момента (в единицах $\hbar = h/2\pi$); μ_B — магнетон Бора ($\mu_B = e\hbar/2mc = 9,27 \cdot 10^{-24}$ А · м²; e — заряд электрона; m — масса покоя электрона; c — скорость света); g — безразмерная величина (g -фактор Ланде), равная для свободного электрона 2,00232.

В отсутствие внешнего поля спиновые векторы ориентированы беспорядочно, т. е. спиновые состояния вырождены. При наложении внешнего магнитного поля B гамильтониан взаимодействия с ним

$$H = -\mu_e B \quad (20.2)$$

запишется в виде

$$H = g\mu_B B S_z. \quad (20.3)$$

Ось z совпадает с направлением поля. В общем случае парамагнитной частицы (при одном или нескольких неспаренных электронах) суммарный вектор S связан со спиновым квантовым числом S известным соотношением:

$$|S| = \sqrt{S(S+1)}, \quad (20.4)$$

а его проекция, входящая в выражение (20.3),

$$S_z = \hbar m_S, \quad (20.5)$$

где m_S — квантовое число, которое может принимать значения от $-S$ до $+S$ (как и проекция S_z в единицах \hbar), т. е. всего $(2S + 1)$ значений.

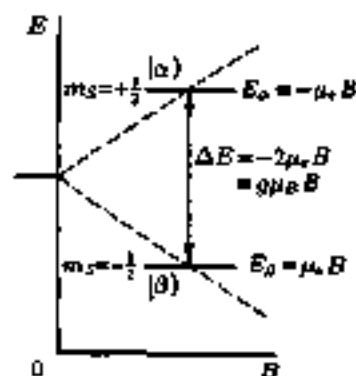


Рис. 20.1. Расщепление спиновых энергетических уровней электрона в зависимости от индукции внешнего магнитного поля и индуцируемый радиочастотным полем переход

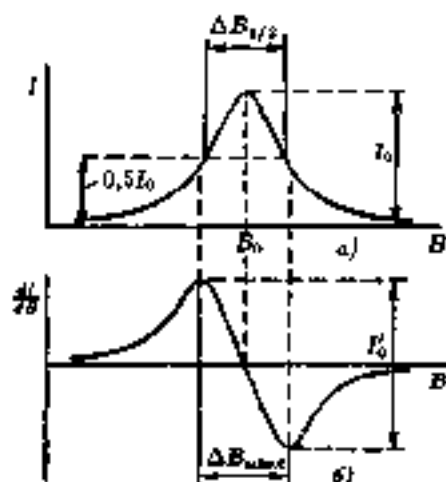


Рис. 20.2. Линия спектра поглощения ЭПР (а) и кривая первой производной спектра ЭПР (б) для лоренцевой формы линии

Поскольку при отрицательном заряде μ_e отрицателен, μ_B включается в уравнении (20.1) множителем. Для одного электрона $S = 1/2$ возможны только две ориентации спинового вектора — по долю и против поля, т. е. его проекции на направление поля характеризуются двумя значениями квантового числа $m_s = \pm 1/2$.

Соответствующие энергетические состояния, или земановские уровни, записываются в виде

$$E = g\mu_B B m_s \quad (20.6)$$

Из-за разных знаков μ_e и μ_p (магнитный момент протона, см. гл. 18) состояние с более низкой энергией взаимодействия с полем у электрона в отличие от протона соответствует $m_s = -1/2$ и обозначается волновой функцией состояния $|\beta\rangle$. Состояние с более высоким значением энергии соответствует $m_s = +1/2$ и оно описывается волновой функцией $|\alpha\rangle$. Эти уровни показаны на рис. 20.1. Переходы между ними могут индуцироваться, как и в ЯМР, переменным

радиочастотным полем, направленным перпендикулярно постоянному внешнему магнитному полю, но в частотном диапазоне на три порядка выше, чем в ЯМР, т. е. в сантиметровом (миллиметровом) диапазоне длин волн.

Условием магнитного резонанса является совпадение разности энергий уровней, между которыми происходит переход, зависящий от внешнего поля B , с энергией кванта электромагнитного излучения, т. е. $\Delta E = h\nu$, а для одного электрона

$$\Delta E = -2\mu_B B = g\mu_B B = h\nu. \quad (20.7)$$

Для достижения этого условия используют обычно развертку по полю, т. е. варьирование B при постоянной частоте излучения ($\nu = \text{const}$). Резонансный сигнал в спектре ЭПР обычно регистрируется в виде зависимости от напряженности поля первой производной интенсивности спектра поглощения, как это показано на рис. 20 2, а, б, что позволяет лучше выявить особенности и разрешить структуру спектра.

20.1.2. Положение резонансного сигнала и g -фактор

В качестве параметра, определяющего положение линии резонансного поглощения в спектре ЭПР, можно рассматривать так называемый спектроскопический фактор расщепления Ланде или g -фактор, равный отношению электронного магнитного момента к полному условному моменту. В теоретической спектроскопии для свободных атомов (в газовой фазе) получено следующее выражение этого фактора:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}, \quad (20.8)$$

где S — суммарный спин (спиновое число); L — суммарный орбитальный момент; J — полный угловой момент. При расщеплении спин-орбитальной (LS) связи он принимает значения от $|L+S|$ до $|L-S|$.

Чисто спиновое значение g -фактора для свободного электрона ($S = 1/2$, $L = 0$, $J = 1/2$) по формуле (20.8) получается равным $g_0 = 2$, а приведенное выше более точное значение 2,00232 содержит релятивистскую поправку. Для неспаренного электрона во многих свободных радикалах g -фактор также близок к этому значению и



Рис. 20.3. Схема изменения g -фактора в результате спин-орбитальной связи

может отличаться от него только во втором или даже третьем знаке после запятой, но вообще, например, у соединенных переходных металлов и других парамагнитных систем, значения g -фактора меняются довольно в широких пределах (до нескольких единиц).

Отклонение g -фактора Δg от чисто спинового значения, обусловленное спин-орбитальной связью, может быть как отрицательным, так и положительным. Оно тем больше по абсолютной величине, чем сильнее спин-орбитальное взаимодействие: возрастает, например, с увеличением порядкового номера элемента и уменьшением ΔE уровней, между которыми происходит переход. Приложенное внешнее магнитное поле $B_{\text{внеш}}$ индуцирует дополнительный орбитальный момент количества движения, а орбитальное движение электрона создает в свою очередь магнитное поле $B_{\text{инд}}$, направленное противоположно приложенному полю. Электронный спин находится, таким образом, в локальном магнитном поле $B_{\text{лок}}$, равном сумме приложенного и индуцированного полей $B_{\text{лок}} = B_{\text{внеш}} - B_{\text{инд}}$; в этом и заключается спин-орбитальная связь. Чем больше индуцированное поле, тем меньше локальное поле на спиновой системе и меньше g -фактор, а напряженность внешнего поля $B_{\text{внеш}}$ для достижения условия резонанса должно быть выше — это соответствует отрицательному отклонению ($-\Delta g$) от чисто спинового значения g -фактора, как показано на схеме рис. 20.3 для g_2 .

Возможна другая ситуация, например, такого распределения неспаренных электронов по разным орбиталам, что локальное поле оказывается увеличенным, т. е. g_1 выше чисто спинового значения g_0 и резонанс происходит при более низком значении $B_{\text{внеш}}$, это соответствует положительному отклонению ($+\Delta g$), как для g_1 на рис. 20.3.

Таким образом, появление резонансных пиков при разных значениях индукции внешнего магнитного поля, когда развертка спектра

проводится по полю при постоянной частоте, зависит прежде всего от g -фактора. Поскольку это так и поскольку g -фактор отражает характер спин-орбитального взаимодействия в системе, чисто формально и условие этот параметр можно сравнивать с химическим сдвигом в спектрах ЯМР, хотя информативность g -фактора ниже.

До сих пор g -фактор рассматривался как скалярная величина, но это справедливо только при рассмотрении спектров ЭПР изотропных образцов, например растворов. В общем случае g -фактор — величина тензорная, и условия резонанса зависят от ориентации парамагнитного объекта относительно поля. При свободном движении парамагнитных частиц в газе или растворе все ориентации равновероятны и происходит усреднение, так что тензор становится сферически симметричным, т. е. характеризуется единственным параметром g . То же относится к другим изотропным системам. На практике, однако, часто исследуют спектры ЭПР анизотропных систем, таких как замороженные растворы, парамагнитные центры в монокристаллах, объекты в матрицах, различные твердые образцы и др. Во всех этих случаях g -фактор должен рассматриваться как симметричный (имеющий осевую симметрию) или асимметричный (неаксиальный) тензор. Его при соответствующем выборе системы координат всегда можно диагонализировать и получить три главных значения g -фактора: g_{xx} , g_{yy} и g_{zz} . Если при сферической симметрии они все равны, то для систем с осевой симметрией имеются два различных фактора: $g_{\parallel} = g_{\perp}$ (ось z совмещается с осью симметрии высшего порядка) и g_{\perp} , а для систем низкой симметрии все три главных значения неаксиального тензора различны.

При исследовании анизотропных образцов спектр ЭПР зависит, таким образом, от их ориентации относительно поля. Измеряя, например, спектр монокристалла при различных углах, принципиально возможно определить главные значения тензора g -фактора. Если при осевой симметрии тензора θ — угол, образуемый осью z с направлением поля, то эффективный g -фактор

$$g^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta, \quad (20.9)$$

а условие резонанса запишется в виде

$$B = \frac{h\nu}{\mu_B} (g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta)^{-1/2}, \quad (20.10)$$

т. е. для разных θ сигналы ЭПР регистрируются при разных значениях B .

20.1.3. Электрон-ядерное взаимодействие и сверхтонкая структура спектра ЭПР

Если непарный электрон находится вблизи ядра со спином $I \neq 0$, то в результате взаимодействия их магнитных моментов происходит расщепление энергетических уровней энергии электрона в соответствии с более сложной зависимостью энергии от поля:

$$E = g\mu_B D m_S + a m_S m_I, \quad (20.11)$$

где a — константа сверхтонкого взаимодействия (СТВ); m_I — квантовое число проекции ядерного спина.

При взаимодействии электрона с одним ядром, спин которого $I = 1/2$, каждый из уровней расщепляется на два (рис. 20.4).

В соответствии с правилами отбора $\Delta m_S = \pm 1$ и $\Delta m_I = 0$ возможны два разрешенных перехода:

$$\begin{array}{l} \nu_1 \\ \nu_2 \end{array} \quad \begin{array}{l} \uparrow \\ \downarrow \end{array} \quad \begin{array}{l} \nu_1 \\ \nu_2 \end{array} \quad \begin{array}{l} \uparrow \\ \downarrow \end{array} \quad \begin{array}{l} \nu_1 \\ \nu_2 \end{array}$$

$$\begin{aligned} h\nu_1 &= \Delta E_1 = g\mu_B B - \frac{a}{2}, \\ h\nu_2 &= \Delta E_2 = g\mu_B B + \frac{a}{2}. \end{aligned}$$

Разность частот переходов (МГц или см^{-1}) равна константе СТВ:

$$\Delta\nu = \nu_2 - \nu_1 = a.$$

Так, например, для атомов водорода в твердой матрице в спектре ЭПР наблюдается не одна линия, а дублет с центром при $g = 2,0023$.

В большинстве случаев структура спектров ЭПР свободных радикалов в жидкой фазе может быть объяснена аналогичным образом, представляющим первый порядок теории возмущения. При взаимодействии непарного электрона с двумя ядрами (индексы 1 и 2) энергии уровней будут зависеть от двух ядерных квантовых чисел m_I , которые обозначим m_1 и m_2 . Тогда

$$\Delta E = m_S(g\mu_B B + a_1 m_1 + a_2 m_2), \quad (20.12)$$

где a_1 и a_2 — константы СТВ с ядром 1 и 2 соответственно. При указанных выше правилах отбора энергии разрешенных переходов

$$\Delta E = h\nu = g\mu_B B + a_1 m_1 + a_2 m_2. \quad (20.13)$$

Константы СТВ можно выразить и в единицах индукции поля B , т. е. если поделить их на $g\mu_B$. Принимая для свободного электрона резонансное значение B_0 при постоянной частоте ν , т. е. условие резонанса $h\nu = g\mu_B B_0$, при развертке спектра по полю (при вариации

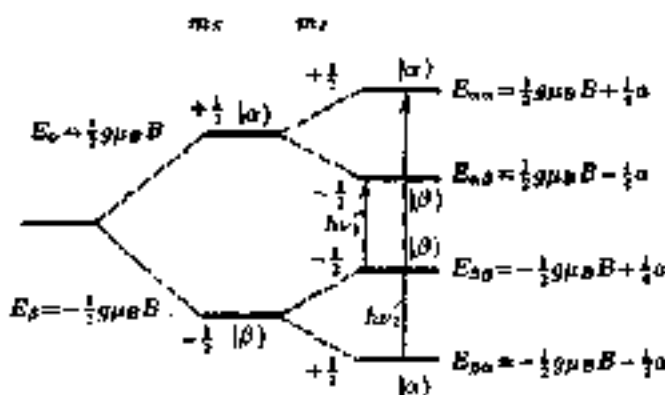


Рис. 20.4. Схема расщепления электронных зеемановских уровней при взаимодействии с ядром со спином $I = 1/2$ и индуцируемые переходы

ого вблизи B_0) для резонансных линий взаимодействующего с ядром электрона из соотношения (20.13) получим

$$B = B_0 - a_1 m_1 - a_2 m_2, \quad (20.14)$$

а в общем случае

$$B = B_0 - \sum_i a_i m_i. \quad (20.15)$$

Таким образом, при взаимодействии электрона с несколькими ядрами общую картину спектра ЭПР можно представить следующим образом: сначала происходит расщепление сигнала от наиболее сильного взаимодействия с одним из ядер, затем каждая из линий расщепляется от второго взаимодействия и т. д. Для двух ядер это показано в верхней части рис. 20.5. Если оба ядра одинаковы, например для протонов, $a_1 = a_2 = a$ и $S = \frac{1}{2}$, то $B = B_0 - a(m_1 + m_2)$, и в спектре будет наблюдаться триплет с соотношением интенсивности компонент 1 : 2 : 1. Что понятно из схемы, представленной на рис. 20.5.

В общем случае при наличии n эквивалентных ядер со спином I , взаимодействующих с электронным спином, мультиплетность сигнала ЭПР равна $(2nI + 1)$. Отношение интенсивностей компонент мультиплета такое же, как отношение коэффициентов биномиаль-

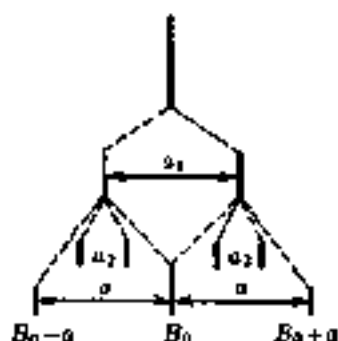


Рис. 20.5. Расщепление сигнала ЭПР при взаимодействии электрона с двумя ядрами (неэквивалентными: $a_1 \neq a_2$ и эквивалентными: $a_1 = a_2 = a$)



Рис. 20.6. Спектр ЭПР анион-радикала $[C_6H_5O_2]^-$

ного разложения $(x+1)^n$ (см. треугольники Паскаля, табл. 18.5), когда $n > 1$, а при $n = 1$ компоненты мультиплета имеют одинаковую интенсивность. На рис. 20.6 показан спектр ЭПР анион-радикала бензола, представляющий собой септет с константой $a = 2,75 \cdot 10^{-4} T$ и соотношением интенсивности компонент $1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1$ (здесь электрон делокализован по бензольному кольцу и одинаково взаимодействует со всеми шестью протонами). На рис. 20.7 схематически показана сверхтонкая структура спектра ЭПР для системы, содержащей один неспаренный электрон, который взаимодействует с двумя ядрами: одно со спином $I = \frac{7}{2}$, а другое со спином $I = \frac{1}{2}$. Спектр представляет квартет дублетов с одинаковой интенсивностью всех линий. В общем случае при взаимодействии электрона с несколькими наборами эквивалентных ядер общая мультиплетность в спектре ЭПР будет равна произведению

$$\prod_i (2n_i I_i + 1). \quad (20.16)$$

Картина СТС в спектрах ЭПР как по числу компонент, так и по соотношению их интенсивностей определяется практически по тем же правилам, что и в спектрах ЯМР.

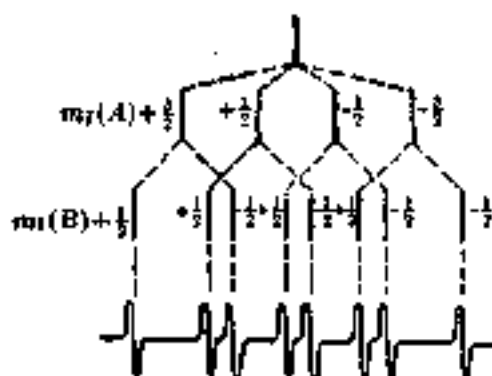


Рис. 20.7. Сверхтонкая структура спектра ЭПР при взаимодействии неспаряющего электрона с двумя ядрами ($I_A = 3/2$ и $I_B = 1/2$)

В теории рассматриваются разные механизмы взаимодействия электрона и ядра в магнитном поле. Важнейшее из них, так называемое контактное взаимодействие Ферми, связано с наличием на ядре электронной плотности неспаряющего электрона. Такое взаимодействие тем больше, чем больше s -характер орбитали, на которой находится электрон.

Величина константы СТВ, т. е. расстояние между линиями в мультиплетах, характеризует степень делокализации неспаряющего электрона и зависит от спиновой плотности на ядрах. Спиновая плотность — это не то же, что плотность неспаряющего электрона. Дело в том, что его орбиталь может поляризовать спины спаренных электронов на прилегающей σ -связи, т. е. каждый из них будет несколько больше относиться к одному из связанных атомов, чем к другому. Поэтому на каждом из ядер будет некоторая спиновая плотность, даже на том, на котором нет плотности неспаряющего электрона.

Существует также прямое взаимодействие векторов моментов магнитных диполей электрона и ядра, которое зависит от величины момента ядра и от угла, образуемого вектором ядро-электрон, с направлением магнитного поля. В изотропных системах при хаотическом движении частиц это взаимодействие усредняется. В общем случае, как и g -фактор, константа СТВ a — величина тензорная. Только для изотропных систем этот тензор характеризуется одним параметром (сферическая симметрия), а для анизотропных систем имеет два (симметричный волчок — эллипсоид вращения) или три (асимметричный волчок) независимых параметра. Удобно

разделить тензор СТВ на изотропную и анизотропную части. Анизотропная составляющая связана как раз с прямым дипольным взаимодействием в обратно пропорциональна кубу расстояния между ядром и электроном, усредненного по волновой функции электрона.

Как уже упоминалось, рассмотрение спектров ЭПР ведется нами с учетом первого порядка теории возмущений.

20.1.4. Электрон-электронное взаимодействие и общая структура спектров ЭПР анизотропных систем

Выше рассматривались в основном системы с одним неспаренным электроном, но существует много парамагнитных систем, изучаемых методом спектроскопии ЭПР, в которых имеются несколько неспаренных электронов. Это, например, комплексы переходных металлов, молекулы в триплетных состояниях и др.

Если молекула диамагнитного вещества (молекулы в основном состоянии, которое синглетно, не имеют неспаренных электронов $S = 0$) может иметь возбужденное триплетное состояние (два неспаренных электрона приводят к суммарному электронному спину $S = 1$), время жизни которого больше характеристического времени метода, то можно регистрировать спектр ЭПР молекул в этом состоянии, как для обычных парамагнитных частиц. В магнитном поле происходит зеемановское расщепление триплетного состояния на три подуровня, как показано на рис. 20.8, а. Два возможных по правилу отбора $\Delta m_S = \pm 1$ перехода, также указанных на рисунке, происходят с одинаковым изменением энергии (т. е. частотой ν или значением индукции H постоянного поля), и в спектре ЭПР будет наблюдаться один сигнал.

В поликристаллическом или замороженном стеклообразном образце из-за анизотропии спин-орбитального и диполь-дипольного взаимодействий даже в отсутствие внешнего магнитного поля (в кулевом поле) происходит снятие спинового вырождения, т. е. расщепление на три подуровня: $m_S = +1$, $m_S = -1$ и $m_S = 0$ или, в частном случае, на два подуровня: $m_S = \pm 1$ и $m_S = 0$ (рис. 20.8, б). После зеемановского расщепления подуровня $m_S = \pm 1$ во внешнем магнитном поле энергии переходов $\Delta m_S = +1$ и $\Delta m_S = -1$ теперь различны ($h\nu_1 \neq h\nu_2$) и сигнал в спектре ЭПР будет дублетный.

Существует теорема Крамера, согласно которой у систем с четным числом неспаренных электронов вышнее по энергии состо-

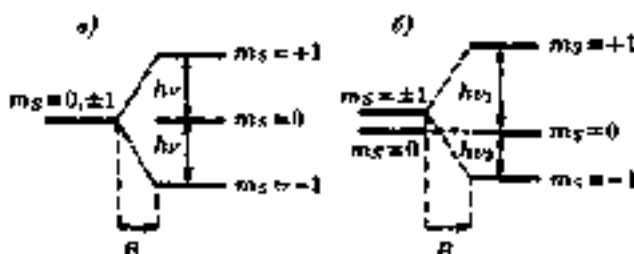


Рис. 20.8. Расщепление триплетного состояния ($S = 1$) в магнитном поле в отсутствие (а) и при наличии (б) крамерсова расщепления в нулевом поле

лине в нулевом поле соответствует $m_S = 0$, как и показано на рис. 20.8, б для триплетного состояния молекул. Более высокие по энергии состояния из-за электростатического и спин-орбитального взаимодействия могут быть в отличие от случая, представленного на рис. 20.8, б, не вырождены и в отсутствие внешнего магнитного поля. Для анизотропных систем с нечетным числом неспаренных электронов при расщеплении в нулевом поле произвольной симметрии всегда существуют по крайней мере дважды вырожденные состояния. Это вырождение, называемое крамерсовым, снимается внешним магнитным полем, как показано на рис. 20.8, б для системы с электронным спином $S = 1$ и на рис. 20.9 для системы со спином $S = 3/2$.

Когда расщепление в нулевом поле мало по сравнению с $g\mu_B\nu$, наблюдаются два сигнала вблизи $g \approx 2$, как было отмечено выше для переходов в триплетном состоянии. Но если крамерсово расщепление велико, как часто бывает, например, у ионов переходных металлов, то g -фактор сильно отличается от значения $g = 2$. На рис. 20.9 показано очень большое расщепление, когда переход между высшим и высшим уровнями в обычном диапазоне радиочастот в напряженности поля не происходит. Возможен единственный переход, показанный на рис. 20.9, — между уровнями $m_S = -\frac{1}{2}$ и $m_S = +\frac{1}{2}$, а переходы между $m_S = -\frac{3}{2}$ и $m_S = -\frac{1}{2}$; $m_S = +\frac{1}{2}$ и $m_S = +\frac{3}{2}$ лежат за пределами наблюдаемого спектрального диапазона. При большом расщеплении в нулевом поле иногда вводят так называемое эффективное спиновое квантовое число $|m_S|$ для самого низкого уровня энергии: $|m_S| = 0$ при четном числе неспаренных электронов и $|m_S| = \frac{1}{2}$ при нечетном их числе. Система в таком со-

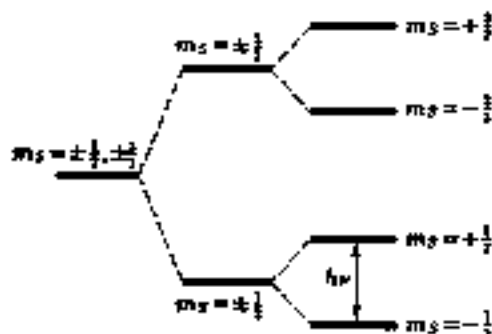


Рис. 20.9. Квартет уровней системы со спином $S = 3/2$ при большом квантовом расщеплении в нулевом поле

стоянии или не имеет спектра ЭПР ($m_S = 0$), или дает простой спектр $|m_S| = \frac{1}{2}$ в обычной области частот (выраженностей поля).

Следствием расщепления в нулевом поле является также возможность нарушения правила отбора $\Delta m_S = \pm 1$, приводящего к усложнению спектров из-за большого числа наблюдаемых частот переходов. Расщепление в нулевом поле зависит также от анизотропии объекта, и при более низкой симметрии, чем кубическая, картина становится сложнее.

20.1.5. Интенсивность, ширина и форма линии

Интенсивность сигнала ЭПР определяется, как и в ЯМР спектрах, вероятностью переходов между спиновыми состояниями (1) и (2), индуцируемых радиочастотным полем, поляризованным перпендикулярно внешнему магнитному полю B , которая равна

$$M_{12} = (B^2/4A^2)|\langle \Psi_1 | \mu_{\perp} | \Psi_2 \rangle|^2 \Gamma(\nu), \quad (20.17)$$

где μ_{\perp} — перпендикулярная составляющая оператора магнитного дипольного момента; $\Gamma(\nu)$ — нормализованная функция формы линии.

Для получения оптимального сигнала желательны достаточно высокие напряженность поля и радиочастота, малая ширина линии и, конечно, достаточная концентрация парамагнитных частиц. При тепловом равновесии заселенность $|\beta^{\downarrow}|$ спинового состояния электрона несколько выше и преобладает дощеление энергии радиочастотного поля с переходом электронов в верхнее (α) состояние. Заселенность уровней может меняться в процессе эксперимента, но

16 Физические основы
исследования в химии

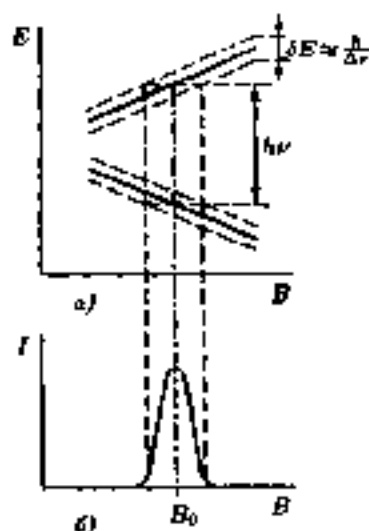


Рис. 20.10. Зеемановские уровни энергии (а) и линия поглощения (б) с учетом принципа неопределенности

выравнивание заселенности и исчезновение сигнала поглощения не происходит из-за существования механизмов безызлучательного перехода электронов на нижний уровень, позитивных релаксационных процессов. Энергия, получаемая от радиоволнового излучения, может передаваться спиновой системой окружения, например, в виде фононов решетки, и такой процесс называется, как уже отмечено в сл. 18, спин-решеточной релаксацией (T_1). Время жизни τ верхнего состояния уменьшается также из-за излучательного испускания и при этом, как следует из принципа неопределенности $\Delta E \Delta t \approx \hbar$, возрастает неопределенность энергии состояния и происходит уширение линии (рис. 20.10, а, б). Существует, кроме того, механизм спин-спиновой релаксации (T_2), определяемый беспорядочным распределением долей ядерных и электронных спинов вокруг несбалансированного электрона, которое «размывает» его уровни энергии и также приводит к уширению линии. Таким образом, ширина линии определяется величиной ΔE , которая тем больше, чем меньше Δt , зависящее от времени релаксации T_1 и T_2 .

Если время релаксации велико, то заселенность верхнего уровня будет возрастать, а интенсивность сигнала ЭПР падать из-за насыщения. При малом времени релаксации линия будет широкой в соответствии с принципом неопределенности. Уширяют сигнал

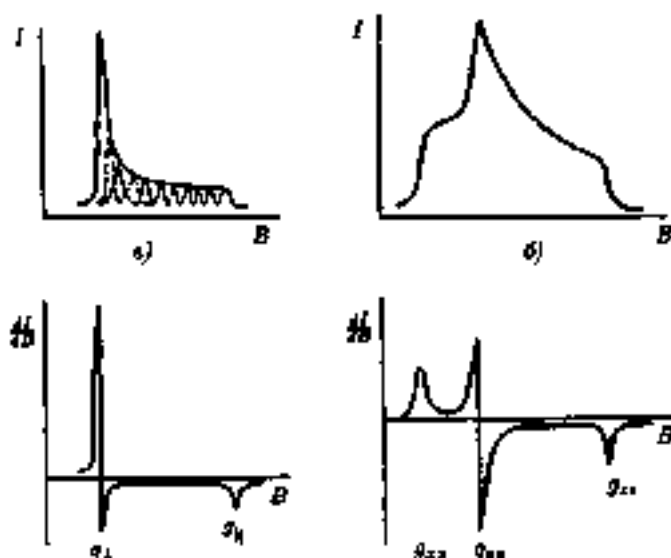


Рис. 20.11. Форма сигналов ЭПР при произвольной ориентации в анизотропных системах парамагнитных частиц с осью симметрии (а) и асимметричных (б)

и нерелаксационные процессы, в частности, тонкое и сверхтонкое спин-спиновое взаимодействие (см. выше), обменные процессы и др. Что касается обменных процессов, то принципы эффекта являются общими для спектроскопии ЭПР и ЯМР и обсуждались в гл. 18, однако при рассмотрении спектров ЭПР должен учитываться не только обмен ядер, но и обмен электронов. Релаксационные процессы в спектроскопии ЭПР жидкой фазы играют большую роль, чем в ЯМР, так как типичное время релаксации для электрона в этих условиях составляет 10^{-6} с, а для ядер ~ 10 с. Характеристическое время метода ЭПР много меньше, чем ЯМР, и для изучения методом ЭПР доступны процессы с относительно низкими энергиями активации.

Для сужения сигналов ЭПР на практике часто приходится прибегать к сильному охлаждению образцов жидким азотом или даже гелием, или водородом, что прежде всего позволяет увеличить время спин-решеточной релаксации. Особенно это важно при изучении солей переходных металлов и редкоземельных элементов. Для спи-

жения эффектов, вызываемых спин-спиновой релаксацией и обменными процессами, прибегают также к разбавлению образцов диамагнитными веществами и изоляции парамагнитных центров одно от другого в матрицах и при замораживании растворов.

Абсолютная интенсивность сигнала ЭПР надежно не измеряется и является величиной неопределенной, относительные же интенсивности сигналов в принципе пропорциональны подному числу неспаренных электронов системы. При количественных измерениях используются интегральные интенсивности, получаемые двойным интегрированием спектральной кривой зависимости первой производной от напряженности поля:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dI(B)}{dB} dB^2$$

Приближенно иногда измеряют и дисковые интенсивности.

В спектрах ЭПР разбавленных растворов линии почти всегда имеют лоренцову форму (см. рис. 20.2, в), а для твердых образцов в некоторых случаях наблюдается гауссова форма линии. Эти формы могут быть охарактеризованы с помощью полуширины линии $\Delta B_{1/2}$ (ширина на половине высоты пика поглощения). При регистрации спектра в виде первой производной легко измеряется расстояние $\Delta B_{\text{выс}}$ между максимумом и минимумом кривой (см. рис. 20.2, б) и полезны следующие соотношения:

лоренцева форма

$$\Delta B_{1/2} = \frac{\sqrt{3}}{2} \Delta B_{\text{выс}}; \quad (20.18)$$

гауссова форма

$$\Delta B_{1/2} = \sqrt{2/\ln 2} \Delta B_{\text{выс}}. \quad (20.19)$$

При случайной ориентации парамагнитных частиц в таких анизотропных образцах, как порошки, поликристаллические, стеклообразные образцы, вязкие жидкости, спектр при отсутствии сверхтонкой структуры будет иметь сложный контур, показанный на рис. 20.11 и представляющий наложение спектров групп одинаково ориентированных центров. На кривой поглощения и особенно четко на кривой первой производной выделяются особые точки, которыми определяются главные значения g -тензора (рис. 20.11).

20.2. Приложения спектроскопии ЭПР

20.2.1. Структурные исследования

Извлечение структурной информации из экспериментальных данных по спектрам ЭПР, т. е. решение соответствующей обратной задачи основывается на рассмотрении связи спектра со структурой, которая проводится обычно в рамках метода МО ЛКАО. Как уже отмечалось, по величине и знаку g -фактора (изотопные системы) или компонентам g -тензора судят о характере парамагнитной частицы, ее заряде и распределении электронной плотности. Даже в органических (углеводородных) радикалах, у которых g -фактор близок к спиновому значению, по нему все-таки можно различать, например, положительные и отрицательные ион-радикалы: он больше у отрицательных ионов.

Поскольку сверхтонкое взаимодействие связано с делокализацией электронов, по экспериментальным значениям констант СТВ можно, как уже отмечалось, проводить количественную оценку электронной и спиновой плотности на разных атомах изучаемых радикалов и судить об их строении.

Рассмотрим в порядке возрастания числа атомов в парамагнитной частице с одним неспаренным электроном некоторые достаточно простые радикальные системы. Ряд интересных проблемы возникает при использовании спектров ЭПР в исследованиях двухатомных радикалов типа AB и AB_2 , позволяющих проверить современные представления об их электронном строении. Определены компоненты тензоров g -фактора и сверхтонкого взаимодействия гидроксильного радикала OH и ион-радикала NH в разных средах, характеризующие распределение электронной и спиновой плотности. К так называемым π -радикалам типа AB относят, например, N_2^+ , O_2^+ , NO , ClO и др., а к σ -радикалам — F_2^+ , Cl_2^+ , FCl^+ , XeF , KrF и др. Из данных спектроскопии ЭПР по этим радикалам сделан, в частности, вывод об убывании относительной электроотрицательности атомов в ряду $Kr > F > Xe > Cl$.

Трехатомные радикалы типов AB_2 или XAB могут быть линейного или углового строения, что зависит от распределения плотности неспаренного электрона, т. е. относительной заселенности (что иногда представляют в терминах электроотрицательности) у атомов A и B . При увеличении заселенности у атома A валентный угол должен увеличиться, но при относительно большой электроотрицательности атома B это влияние на геометрию радикала может быть

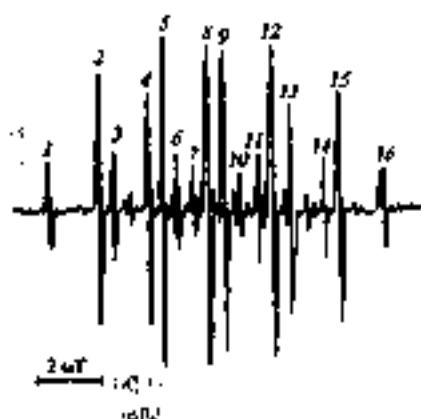


Рис. 20.12. Спектр ЭПР ион-радикала $^{11}\text{B}^{\cdot}\text{H}_3^-$: слабые пики обусловлены присутствием изотопа ^{10}B

пренебрежимо мало. При угловой структуре радикала спектр ЭПР в зависимости от общего числа электронов в системе и анизотропии образца имеет характерный вид, позволяющий определять спиновую плотность на центральном атоме и оценивать валентный угол. Так, например, для радикала NO_2^{\cdot} было получено значение валентного угла 133° , совпадающее в пределах ошибок с установленным прямыми экспериментальными методами (134°). В ион-радикале $\text{CO}_2^{\cdot-}$, идентифицированном методом спектроскопии ЭПР в облученном формиате натрия, локализация неспаренного электрона на ^{13}C оказалась больше сравнительно с ^{14}N в NO_2^{\cdot} , что соответствует большему значению валентного угла (ближе к 180°). Данные выводы согласуются с особенностями реакционной способности этих частиц: большая склонность ион-радикала $\text{CO}_2^{\cdot-}$ к димеризации по атому углерода, а не по кислороду, как в радикале NO_2^{\cdot} , и т. д.

В четырехатомном ион-радикале BH_3^- , достаточно сложный спектр которого, состоящий из 16 сигналов, показан на рис. 20.12, по константам СТВ при взаимодействии неспаренного электрона с ядром ^{11}B ($I = 3/2$) и тремя протонами рассчитана спиновая плотность на атоме бора и водорода и установлена плоская структура радикала.

Методом спектроскопии ЭПР изучен довольно большой ряд четырехатомных неорганических радикалов AB_3 , которые в общем случае могут иметь плоское или пирамидальное строение. Для радикалов ClO_3^{\cdot} , $\text{CO}_3^{\cdot-}$ и др. найдена осевая симметрия ρ - и σ -тензоров и определены их параллельные и перпендикулярные компоненты, а для радикала NO_3^{\cdot} установлена существенная асимметрия тензо-

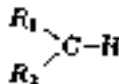
ров. По данным спектроскопии ЭПР, как и других методов, например колебательной спектроскопии, конфигурация радикалов CN_2 и NH_2^+ близка к плоской.

В радикале CN_2 протоны лежат в плоскости с атомом С в центре, а на перпендикулярной этой плоскости $2p_z$ -орбитали находится неспаренный электрон (π -радикал), т. е. его плотность в указанной плоскости равна нулю. Однако спиновая плотность на протонах не равна нулю и в спектре ЭПР проявляется изотропность СТВ — четыре равноотстоящие линии с отношением интенсивностей 1 : 3 : 3 : 1, $a = 22,5 \cdot 10^{-4}$ Т. Это объясняют контактным взаимодействием и поляризацией σ -орбиталей связей С-Н.

Проведен анализ спектров ЭПР и сделаны заключения о строении большого ряда радикалов типа AB_4 . В частности, показано, что радикал PF_4 имеет слегка искаженную тетраэдрическую конфигурацию, а у анион-радикала PF_4^- она сильно отклоняется от симметрии T_d . Примерами других изученных пятиатомных радикалов являются PO_4^{2-} , ClO_4^{2-} , SO_4^- , SeO_4^- и др.

Большинство органических радикалов принадлежит к уже упоминавшемуся ранее типу, называемому π -радикалами, у которых неспаренный электрон локализован в основном на p_z -орбитали или находится на молекулярной π -орбитали. Для таких радикалов предложена (Мак Коннел) линейная зависимость константы a_H сверхтонного взаимодействия с протоном от π -электронной плотности ρ_π на соседнем с ним атоме углерода: $a_H = Q\rho_\pi$, где Q — эффективная константа для односторонних радикалов, ее величина по-

чти не меняется, например, для алкильных радикалов



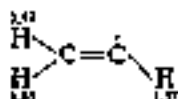
$Q \approx (2,4-2,5) \cdot 10^{-3}$ Т. Величина ρ_π вычисляется по формуле $\rho_\pi = \prod_i (1 - \Delta x_i)$, значения Δx_i для разных заместителей табулированы в специальной литературе.

Спектры ЭПР ароматических радикалов и ион-радикалов показывают (см. на примере анион-радикала бензола в разд. 20.1.3), что неспаренный электрон делокализован по углеродной циклической системе и одинаково взаимодействует со всеми протонами, спиновая плотность на которых отлична от нуля. В качестве еще одного примера можно привести анион-радикал p -бензосемикхинона (четыре протона)



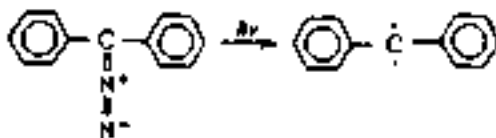
спектр которого представляет квинтет с константой СТВ $a = 2,37 \times 10^{-3}$ Т и соотношением интенсивности компонент 1 : 4 : 6 : 4 : 1.

В органических σ -радикалах несвязанный электрон локализован на σ -орбитали. Примером является формильный радикал $\text{H}-\dot{\text{C}}=\text{O}$, для которого характерна большая константа СТВ ($a = 1,32 \cdot 10^{-2}$ Т), обусловленная вкладом s -орбитали от атома водорода и не наблюдаемая в π -радикалах. Винил также относится к σ -радикалам. Наблюдаемые для него константы СТВ различны для взаимодействия с каждым из трех протонов (указаны при формуле в 10^{-3} Т):



Если использовать значение константы СТВ для свободного атома водорода $a = 50,68 \cdot 10^{-3}$ Т (эталонная $1s$ -орбиталь), то можно по отношению к ней константы a_{H} оценивать спиновую плотность на $1s$ -орбиталях атомов водорода в таких комплексах (ρ_{H}), т. е. существует прямая пропорциональность между спиновой плотностью и константой СТВ. Так, на транс-протоне винилового радикала относительная спиновая плотность $\rho_{\text{H}}^{\text{транс}} = 6,86/50,68 = 0,135$, а на цис-протоне $\rho_{\text{H}}^{\text{цис}} = 3,42/50,68 = 0,067$, т. е. в два раза меньше, и еще в два раза она понижается на gem-протоне.

Спектроскопия ЭПР служит мощным методом изучения молекул в триплетных состояниях, причем это могут быть не обязательно возбужденные состояния. Так, например, у молекулы O_2 или дифенилметидена, получаемого при облучении дифенилдиазометана:

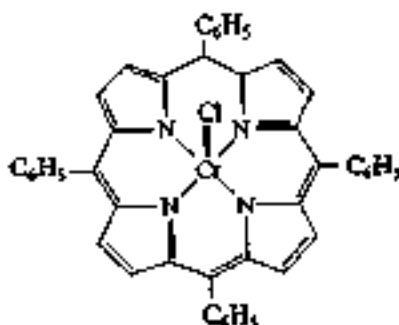


триплетным является основное состояние. Как известно, возбужденные, долгоживущие триплетные состояния существуют, например, у ароматических углеводородов типа нафталина. При изучении органических радикалов, захваченных в твердых телах, получают компоненты g -тензоров и тензоров СТВ с разными ядрами (^1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{19}F и др.).

Спектры парамагнитных комплексов редкоземельных элементов, у которых f -оболочка заполнена не более чем наполовину ($4f^1$) и спин-орбитальное взаимодействие мало, бывают обычно очень четкими и информативными, например, для $Gd(III)$. Для наблюдения спектров ЭПР других элементов требуются гелиевые температуры. Если возбужденные электронные состояния лежат близко к основному, то время спин-решеточной релаксации T_1 мало, и линии уширяются, т. е. для наблюдения спектров требуется понижать температуру.

Следует обратить внимание на то, что парамагнитные соединения обычно не дают хороших спектров ЯМР: в них резонансные полосы очень широки, так что при изучении этих соединений большое преимущество имеет спектроскопия ЭПР, позволяющая получать структурную информацию, в том числе аналогичную даваемой методом спектроскопии ЯМР.

Так, например, из значения g -фактора и сверхтонкой структуры спектра ЭПР получают прямые данные о числе и типах ядер, обладающих спином, с которыми взаимодействует электрон. Иллюстрацией может служить определение по виду расщепления и константе СТВ степени делокализации неспаренного электрона, а по g -фактору — основного места его нахождения в продукте окисления $Cr(III)$ порфиринового комплекса:



На рис. 20.13 показан спектр ЭПР этого продукта. Центральный мультиплет обусловлен взаимодействием неспаренного электрона с четырьмя эквивалентными ядрами ^{14}N ($I = 1$), а слабые сателлиты (мультиплета) указывают на взаимодействие с ^{53}Cr ($I = 3/2$, природное содержание 9,55%). По центру мультиплета определяем значение $g = 1,982$ ($-\Delta g$), указывающее на достаточно сильную

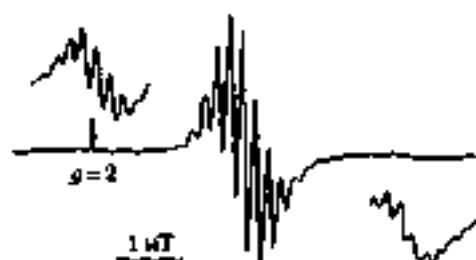


Рис. 20.13. Спектр ЭПР продукта окисления Cr(III) порфиринового комплекса

спин-орбитальную связь. Опыт с меченым ^{17}O окислителем показал, что атом O связан с Cr, который находится в центре комплекса. На основании всех этих данных сделан вывод, что в результате окисления образуется d^1 -оксохром(V)порфирин (отрыв двух электронов). Альтернативная структура оксида хром(V)порфирина с неспаренным электроном на лиганде, а не на атоме металла, должна была бы давать сверхтонкую структуру спектра ЭПР, обусловленную взаимодействием его с протонами, и значение g -фактора, близкое к $g_0 = 2,002$, что не согласуется с экспериментом.

20.3.2. Кинетические и другие исследования

Предотворное использование спектроскопии ЭПР для изучения механизмов и кинетики химических реакций основывается на следующих фактах. Во-первых, уже сама возможность обнаружения в реагирующей системе парамагнитных центров — атомов, радикалов, являющихся промежуточными продуктами сложных процессов, позволяет предполагать какой-то, например, свободнорадикальный, механизм их протекания. Если же, во-вторых, по структуре спектра ЭПР удается идентифицировать парамагнитные частицы, то предполагаемые механизмы получают дополнительное обоснование. Наконец, наблюдение за изменением концентрации отдельных парамагнитных центров во времени дает информацию о кинетике процессов.

При помощи так называемой струевой методики, когда реакционная смесь с большой скоростью пропускается через ячейку, находящуюся в резонаторе, удается поддерживать в нем достаточно высокую концентрацию образующихся короткоживущих радикальных продуктов в течение времени, необходимого для регистрации

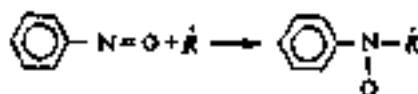
спектра. Это позволяет не только наблюдать промежуточные продукты, но и получать константы скорости отдельных элементарных стадий процесса. Таким методом исследованы, например, цепные реакции, протекающие в смесях $H_2 + O_2$, $F_2 + CCl_4$, $F_2 + C_2H_2Br$ (в газовой фазе). Метод ЭПР широко используется для изучения цепного окисления углеводородов в жидкой фазе, реакций радикала OH с различными спиртами, механизма и кинетики радикальной полимеризации и т. д.

Получили большое распространение методы так называемых «спиновых ловушек и спиновых добушек». В первом из них к диамагнитной молекуле присоединяют стабильный радикал — «метку», на-

пример, типа $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \left\{ N-\dot{O} \right.$, чтобы его свободная валентность была

незатронутой. В зависимости от характера связи метки и ее окружения она может либо быть жестко закрепленной, тогда возникает анизотропия, либо иметь какое-то степенное свободы вращения. Вид спектра ЭПР в любом случае служит источником информации об исходной молекуле. Могут использоваться и сразу две метки, присоединяемые к разным частям молекулы.

В методе «спиновых ловушек» в исследуемую систему вводится парамагнитная молекула-ловушка, которая реагирует с короткоживущим радикалом, образуя стабильный радикал. С помощью этого радикала получают данные о кинетике и механизме процесса в изучаемой системе. В качестве ловушки в реакциях окисления органических соединений пероксидом никеля использовался, например, нитробензол, который фиксировал образующиеся при окислении радикалы R по схеме:

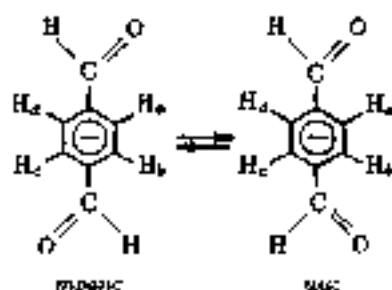


По СТС спектра ЭПР получаемого стабильного радикала судят об исходном радикале R .

В условиях матричной изоляции при понижении температуры до 77 К (жидкий азот) или до 4,2 К (жидкий гелий) удается стабилизировать на продолжительное время даже чрезвычайно реакционноспособные частицы (атом Н, радикалы CH_3 , C_2H_5 и др.). При этом оказывается возможным не только изучать спектры ЭПР

различных парамагнитных центров, но и получать информацию о кинетике радиационно- и фотохимических процессов, подвижности реакционных центров в твердой фазе и ее связи с рекомбинацией радикалов, явлений адсорбции. По изменению формы линий изучается кинетика быстрых обменных процессов (спиновый обмен между радикалами, перенос электронов, заторможенное внутреннее вращение и т. д.).

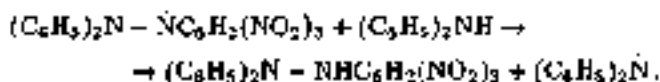
Так, например, при полторной изомеризации анион-радикала терефталового альдегида в результате заторможенного внутреннего вращения альдегидных групп



магнитное окружение неспаренного электрона меняется, и в условиях медленного обмена наблюдаются отдельные спектры цис- и транс-форм. Действительно, в цис-изомере две пары эквивалентных протонов — это a и d , c и b , а в транс-изомере — a и c , b и d . В обоих случаях спектр будет представлять триплет триплетов, но с разным соотношением интенсивностей, и при медленном обмене имеет место их взаимное наложение. При изомеризации g -фактор не меняется, а сумма констант СТВ в спектрах изомеров одна и та же, т. е. крайние линии спектров изомеров совпадают. Как оказалось, при изучении интенсивностей компонент отношение концентраций поворотных изомеров транс/цис = 1,4. Большая устойчивость транс-изомера была установлена избирательным деутерированием. По ширине линий оценено минимальное время жизни $\tau \approx 4,7 \cdot 10^{-7}$ с.

Важная область применения спектроскопии ЭПР — изучение химических процессов в биологических объектах, в частности метаболизма, при использовании парамагнитных зондов (меток). Это основывается на исключительно высокой чувствительности мето-

да к крайне малому содержанию парамагнитного вещества. Так, например, используемый иногда в калибровочных целях для определения числа неспаренных электронов радикал 1,1-дифенил-2-пикрилгидразил (ДФПГ) обнаруживается по сигналу ЭПР при нахождении в резонаторе в количествах порядка 10^{-12} г. Как один из примеров можно привести следующие кинетические закономерности взаимодействия дифениламина с ДФПГ. Лимитирующей стадией процесса является реакция



По спектру ЭПР можно следить за скоростью уменьшения концентрации ДФПГ и определить по этой кинетической зависимости порядок реакции.

В спектроскопии ЭПР имеется также круг объектов, которые представляют собой простейшие парамагнитные центры — электроны или «дырки» в твердых телах или растворах. Это могут быть, например, захваченные электроны в кристаллах, в частности различных галогенидов щелочных металлов, называемые *F*-центрами. При нагревании кристалла, например LiF, в присутствии паров металла и последующего быстрого охлаждения образуется вакансия аниона, занимаемая электроном, т. е. *F*-центр. Система имеет характерную окраску, обусловленную *F*-полосой поглощения в видимой области оптического спектра, а в спектре ЭПР появляется широкая полоса *F*-центров в области чисто спинового значения *g*-фактора. Ширина сигнала связана с перекрыванием линий сверхтонкой структуры, обусловленных взаимодействием с ядром окружающих катионов и в меньшей степени с ядрами анионов. Плотность захваченного электрона в основном локализуется на вакансии и мало размывается на окружение, хотя между вакансией и шестью окружающими ее катионами решетки идет «конкуренция» за электрон. Так, при увеличении размеров катиона и постоянном анионе (вакансии) *s*-характер электронной плотности на шести ближайших катионах возрастает, а при одном и том же катионе и увеличении размеров аниона (от F^- к Cl^-) *s*-характер электронной плотности на катионах убывает. Существуют и некоторые другие электронно-избыточные центры и предложены различные теоретические модели их описания.

Когда на кристаллы галогенидов щелочных металлов воздействуют излучением высоких энергий, кроме F -центров могут образовываться также электронно-дефицитные V -центры (дырки).

Предложена модель возникновения V -центра, согласно которой происходит потеря электрона анионом, например $Cl^- \rightarrow Cl$, а образующийся атом галогена стабилизируется при облизнении с соседним анионом и образования ион-радикала: Cl_2^- . При этом σ^* -орбиталь частицы, занятая неспаренным электроном, представляет комбинацию p_z -орбиталей атомов галогена. Такая модель нашла подтверждение в наблюдении V -центров как двухатомных молекул, ориентированных в направлении (110) кристалла.

Наконец, так называемые сольватированные электроны возникают, например, в металлоаммиачных растворах. Приближенная модель таких парамагнитных центров предполагает нахождение электрона в полости, окруженной шестью молекулами NH_3 . Возможна также ассоциация одного или двух таких сольватированных электронов с сольватированным же катионом (катионами) щелочного металла, т. е. образование одно- или двухэлектронных частиц — ассоциатов.

При комнатной температуре g -фактор для узкой полосы такого электрона равен 2,0003 и не зависит от иона металла. Наблюдается сильное сверхтонкое взаимодействие с ядром ^{14}N и очень слабое взаимодействие с протонами в ядрами металла.

Получают и исследуют методом спектроскопии ЭПР также гидратированные и другие сольватированные и захваченные электроны, например, в застеклованных спиртах, расплавах солей и т. д.

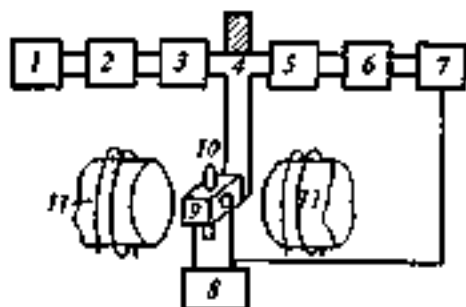
20.3. Техника и экспериментальные методики спектроскопии ЭПР

20.3.1. Общие сведения

Принципы устройства и действия спектрометров ЭПР сходны со спектрометрами ЯМР, а отличия связаны в основном с различиями области частот и диапазона напряженности магнитного поля. Обычно стандартные приборы рассчитаны на получение спектров ЭПР при частотах 9,5 ГГц (X -полоса), 25 ГГц (K -полоса) и 35 ГГц (Q -полоса), а индукция магнитного поля меняется в диапазоне 0,34–1,25 Т. Работа на X -полосе ведется обычно с растворами и при изучении систем, не требующих очень высокого разрешения спек-

Рис. 20.14. Принципиальная блок-схема спектрометра ЭПР:

1 — кlyстpoн; 2 — ферритoвый изолятор; 3 — аттeнуатор (oслабитель); 4 — pадиочастотный мост; 5 — детектор; 6 — усилитель; 7 — регистрирующее устройство; 8 — модулятор; 9 — полость резонатора; 10 — образец; 11 — электромагнит



тров, а при высоких частотах и напряженности поля чаще исследуются твердые образцы малого размера и при низких температурах.

В ЭПР спектрометре (рис. 20.14) от микроволнового источника, в качестве которого используется кlyстpoн, поток излучения направляется по волноводу. Пройдя через ферритовый изолятор и ослабитель, поток попадает в радиочастотный мост; на одном плече этого моста находится ячейка с образцом, помещаемая между полюсами электромагнита. Ячейка расположена в полости резонатора, ее размер выбирается таким, чтобы образовалась стоячая волна. Исследуемый образец помещается в область максимальной плотности энергии, а полость с образцом устанавливается так, что его положение соответствует также области однородного внешнего магнитного поля. При выполнении условия резонанса и поглощении энергии излучения возникает разбалансировка моста, и прошедшее напряжение радиоволны попадает на кристаллический детектор. Полученный сигнал усиливается и регистрируется на самописце. Применяют обычно модуляцию магнитного поля малой частоты и фазочувствительный детектор, так что сигнал регистрируется, как уже отмечалось, в виде первой производной кривой поглощения. При стабилизированной частоте сканирование для достижения условий резонанса ведется по полю.

В спектроскопии ЭПР очень важен характер исследуемых образцов. Этим методом можно изучать газы, растворы, замороженные растворы, монокристаллы, порошки.

Замороженные растворы обычно получают в виде стекол, для чего подбирают соответствующие растворители или смеси раство-

Таблица 20.1. Некоторые стеклообразующие растворители и смеси для спектроскопии ЭПР

Чистые вещества	Смеси
3-Метилпентан	(1 : 1)
Изопентан	3-Метилпентан/изопентан
Метилциклопентан	Метилцикличитан/метилциклопентан
Метилциклогексан	Пропан/пропилен
Изоктан	Пропилен/этанол/вода
Толуол	Диэтиловый эфир/метилпентан
Триэтилзамид	Толуол* / метилхлорид
2-Метилтетрагидрофуран	Толуол/этанол
	Толуол/метанол
Ди-н-пропиловый эфир	Толуол/этанол
Цис-транс-декалин	Толуол/ацетонитрил
Винная кислота	Толуол/хлороформ
Фосфорная кислота	
Серная кислота	(2 : 1)
Глицерин	Этиленгликоль/вода
Тридцать глицерина	Диэтиловый эфир/пентен-2 (цис или транс)
Сахар	Изопентан/3-метилпентан
Этанол,	2-Метилтетрагидрофуран/метанол
пропанол-1,	или 2-метилтетрагидро-
бутанол-1	фуран/пропионитрил,
	или 2-метилтетрагидро-
Изопропанол	фуран/метилхлорид

* Толуол может быть в меньшинстве, большими долями

рителей. Некоторые из них указаны в табл. 20.1, где приведены только двухкомпонентные смеси с рекомендуемым соотношением компонентов 1 : 1 или 2 : 1. Часто используют другие двух-, трех- и даже четырехкомпонентные смеси с самыми различными соотношениями компонентов.

Указанные в таблице спирты, как и воду, можно использовать только когда образец дает очень сильный сигнал и раствор помещается в ампулу с маленьким диаметром, так как эти растворители, имеющие высокую диэлектрическую проницаемость, сильно поглощают энергию микроволнового излучения. Пирекс, из которого изготавливают ампулы для образцов, в какой-то степени также поглощает микроволновое излучение и может сам давать сигнал ЭПР,

поэтому если отношение сигнала к шуму мало, то предпочтительно брать ампулу из кварца.

20.3.2. Методы двойного резонанса

Существует несколько методов множественного резонанса в спектроскопии ЭПР, из которых основными являются рассматриваемые ниже двойной электрон-ядерный резонанс (ДЭЯР) и электрон-электронный двойной резонанс (ЭЛДОР или ЭДР)¹¹. Как правило, хорошо разрешенные спектры ЭПР регистрируются для вязких жидкостей и кристаллов при низких температурах, а для многих структурно-неупорядоченных сред характерны неразрешенные или плохо разрешенные спектры. Основной задачей развития указанных специальных методов явилось повышение спектрального разрешения. В методе ДЭЯР оказывается одновременное воздействие на систему при неразрешенной сверхтонкой структуре в спектре ЭПР двух переменных электромагнитных полей, одно из которых вызывает электронные, а другое — ядерные зеемановские переходы. В методе ЭДР на спиновую систему также воздействуют двумя переменными полями, но оба поля вызывают электронные зеемановские переходы, а эффект состоит в изменении относительной интенсивности линий многокомпонентного спектра ЭПР.

На рис. 20.15 повторена схема энергетических уровней при сверхтонком взаимодействии в системе с одним неспаренным электроном и ядром со спином $\frac{1}{2}$, которая была уже показана в правой части рис. 20.4, но теперь для наглядности две пары уровней (средних и крайних) сдвинуты по горизонтали в разные стороны. По правилам отбора разрешены два электронных спиновых перехода $e(1)$ и $e(2)$, показанные на обоих этих рисунках, и два ядерных спиновых перехода $n(1)$ и $n(2)$ (см. рис. 20.15). Необходимо отметить, что константа сверхтонкого электрон-ядерного взаимодействия может быть сравнима и даже больше резонансной частоты перехода в спектре ЯМР (в отсутствие взаимодействия). Переходы типов $n(1)$ и $n(2)$ в ЯМР не могли бы наблюдаться из-за очень широкой резонансной полосы.

В многоуровневых системах, подобных показанной (рис. 20.15) при воздействии достаточно мощных радиочастотных полей, может

¹¹ В зарубежной литературе используют сокращения ENFOR и EL.DOR соответственно для электрон-ядерного и электрон-электронного двойных резонансов.

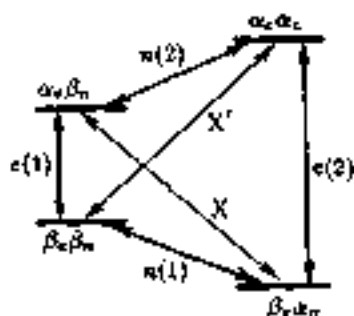


Рис. 20.15. Схема энергетических уровней и релаксационных переходов в спиновой системе с одним неспаренным электроном ($S = 1/2$) и ядром ($I = 1/2$)

происходить спиновая поляризация, т. е. возникать неравновесная заселенность уровней с выравниванием заселенности и насыщением каких-то из них. Эта спиновая поляризация и лежит в основе уже рассмотренных в гл. 19 методов множественного резонанса в спектроскопии ЯМР, а также явления ДЭЯР и ЭЛДОР, в которых при изучении спектра ЭПР под действием сильного поля (накачки) насыщаются соответственно ядерный или электронный Зеемановский переход. Изменяемый спектр ЭПР регистрируется при этом с помощью второго СВЧ-поля (наблюдения).

На рис. 20.15 показаны также запрещенные перекрестные электронно-ядерные переходы X и X' с изменением суммарного магнитного квантового числа, равным 0 и ± 2 . Вероятности этих переходов W_X и $W_{X'}$ могут быть отличны от нуля, а, например, при низких температурах, когда основной релаксационный процесс обусловлен взаимодействием электронного спина с колебаниями решетки, $W_X, W_{X'} \gg W_K$. Этот случай особенно важен для метода ДЭЯР. Вероятности всех типов релаксационных процессов зависят от вибротронных свойств образца (g -тензора и a -тензора) и различного рода подвижности парамагнитных частиц (центров).

Спектры ДЭЯР, зависящие от магнитных свойств ядер, с которыми осуществляется сверхтонкое взаимодействие неспаренных электронов, могут, очевидно, применяться для идентификации ядер и структурных исследований аналогично спектрам ЯМР. Основное их применение — изучение систем со сложными и размытыми спектрами ЭПР, так как эффект ДЭЯР упрощает задачу интерпретации спектра, позволяя проводить идентификацию и измерение слабых взаимодействий, а также определять спиновую плотность на разных ядрах.

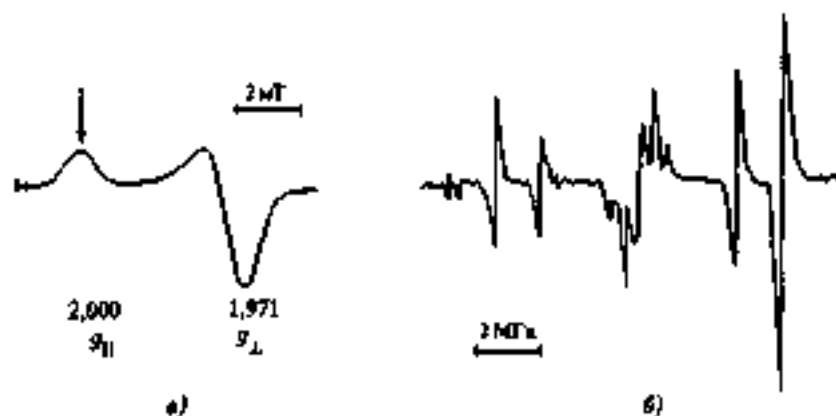


Рис. 20.16. Спектры ЭПР (а) и ^1H ДЭЯР (б) при установленном значении индукции, помеченном стрелкой, для замороженного раствора $[\text{Ti}(\text{C}_8\text{H}_8)_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)]$ в толуоле

На рис. 20.16 показаны спектры ЭПР и ДЭЯР замороженного раствора сэндвичевого комплекса титала с циклооктатетраеном и циклопентадиеном. Этот комплекс представляет собой d^1 -систему с осью симметрии C_{∞} (свободное вращение колец), в спектре ЭПР которой сверхтонкая структура не разрешается. В эксперименте ДЭЯР устанавливается напряженность постоянного поля, соответствующая сигналу ЭПР для g_{\parallel} (помечена стрелкой), и ведется сканирование по области частот ПМР (^1H) при данной напряженности. Таким образом, получается спектр двойного электрон-протонного резонанса (^1H ДЭЯР) с хорошо разрешенной структурой. На рис. 20.16, где представлен этот спектр, хорошо видны два широких дублета, из которых непосредственно определяется значение параллельной компоненты константы СТВ a_{\parallel} для взаимодействия делокализованного неспаренного электрона с протонами циклов C_8H_8 и C_5H_5 (центральная группа линий обусловлена протонами растворителя — толуола). Если провести такой же эксперимент с установкой сигнала ЭПР, соответствующего g_{\perp} , то получим перпендикулярные компоненты взаимодействия и определим значение a_{\perp} . После чего можно оценить спиновую плотность на ядрах.

Спектры ЭЛДОР получают для одного электронного спинового перехода при облучении (макляче) частотой другого электронного

спинового перехода. Изменения интенсивности линии ЭПР на частоте ν_0 при насыщении другого перехода с частотой ν_1 выражается как эффект ЭЛДОР отношением

$$R = (I_0^- - I)/I_0,$$

где I и I_0 — интенсивности линий наблюдения при наличии и в отсутствие накачки. Величину R регистрируют в зависимости от разности частот $\nu_0 - \nu_1$, а для представленной на рис. 20.15 системы уровней пик в спектре ЭЛДОР будет наблюдаться при частоте $\nu = 0$. И в более сложных системах из нескольких линий спектра ЭЛДОР можно прямо определять константы СТВ. Это особенно ценно при больших расщеплениях или когда спектр усложнен многими взаимодействиями.

В спектрах ЭЛДОР могут наблюдаться также линии, соответствующие выделке запрещенных переходов (W_X, W_X'), из которых может быть получена информация как о константах СТВ, так и о средних частотах ЯМР. Вообще методы ЭЛДОР и ДЭЯР являются взаимно дополняющими, причем первый более информативен в случае систем с сильными, а второй (ДЭЯР) — со слабыми сверхтонкими взаимодействиями. Преимущества методов двойного резонанса перед обычной спектроскопией ЭПР в достижении не только более высокого спектрального, но и временного разрешения. Этими методами плодотворно последуются различные релаксационные процессы. Методом ЭЛДОР, например, можно наблюдать более медленные, чем в спектроскопии ЭПР, процессы, время протекания которых сравнимо с временем электронной спиновой релаксации T_1 . Методами спектроскопии двойного резонанса достигается также высокое пространственное разрешение при необходимости изучения рассредоточенных парамагнитных центров в образце. Именно методом ДЭЯР, например, изучались F -центры в кристаллах галогенидов металлов и устанавливалась протяженность размытия плотности захваченного анионной вакансией электрона.

20.3.3. Качественная поляризация ядер в электронов

Обычные спектры поглощения ЯМР и ЭПР молекул, ионов, радикалов регистрируются, как отмечалось, в условиях равновесной заселенности магнитных зеемановских ядерных и электронных уровней, подчиняющейся бoльшмановскому тепловому распределению.

Такая равновесная заселенность может, однако, по разным причинам нарушаться, например, в методах множественного резонанса при воздействии мощных радиочастотных полей.

Может происходить и так называемая химическая поляризация ядер и электронов. Дело в том, что неравновесная заселенность зеемановских уровней может создаваться и при элементарных химических актах в образующихся частицах или в тех состояниях, из которых эти частицы возникают (триплетные состояния, радикальные пары и т. п.). В таких случаях будут наблюдаться не обычные спектры магнитного резонанса (спектры поглощения), а с аномальной интенсивностью поглощения либо даже спектры испускания.

Аномально высокая интенсивность сигналов поглощения соответствует повышенной заселенности более низкого зеемановского уровня, т. е. созданию так называемой положительной химической поляризации ядер или электронов: $N_{\alpha\alpha}/N_{\beta\alpha} \gg 1$; $N_{\beta\alpha}/N_{\alpha\alpha} \gg 1$. В то же время, спектры эмиссии соответствуют повышенной заселенности более высокого зеемановского уровня, т. е. отрицательной химической поляризации ядер или электронов. $N_{\alpha\alpha}/N_{\beta\alpha} < 1$; $N_{\beta\alpha}/N_{\alpha\alpha} < 1$. Те и другие спектры содержат уникальную информацию об элементарных актах рождения частиц, о самих этих частицах и характере состояний предшественников этих частиц.

Наблюдение эффектов химической поляризации ядер и электронов в спектрах ЯМР и ЭПР возможно лишь в процессе протекания элементарных актов, так как сверхравновесная заселенность зеемановских уровней каждой частицы сохраняется только в течение времени ядерной (1–30 с) или электронной (10^{-12} – 10^{-9} с) релаксации. Поэтому при изучении данных явлений проводят реакции непосредственно в магнитном поле спектрометров и непрерывно ведут регистрацию спектров.

В настоящее время химическая поляризация ядер (ХПЯ) исследована для многих реакций термического распада пероксидов и азосоединений, процессов изомеризации с миграцией молекулярных фрагментов и др. На рис. 20-17 в качестве примера показано, как выглядит спектр ПМР продуктов, получающихся при термическом распаде пероксида ацетилбензола в тетрагидрофуране при 100°C ; видны несколько сигналов эмиссии (направлены вниз), обусловленных отрицательной сверхравновесной ХПЯ. Для каждого пика на рисунке указано его отнесение. Обнаружение эффектов химической поляризации является надежным критерием существования радикальных стадий реакции.

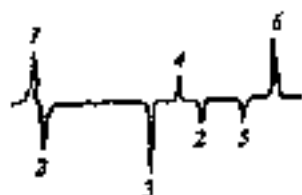


Рис. 20.17. Вид спектра ПМР, полученного в процессе реакции термического разложения пероксида диэтилбензоила $\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{O})_2-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{O})_2-\text{CH}_3$ (100°C , в C_2Cl_4) с наблюдаемой химической поляризацией ядер образующихся продуктов:

1 — C_6H_6 ; 2 — $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$; 3 — $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3$; 4 — CH_3Cl ; 5 — C_2H_6 ; 6 — CH_4 .

Как ХПЯ, так и химическая поляризация электронов (ХПЭ) бывает двух типов — интегральная (для сигнала в целом) и мультиплетная, когда наблюдаются разные знаки поляризации компонентов в сторону более высокой и низкой от центра мультиплета напряженности поля. На рис. 20.18 показан вид мультиплетной ХПЯ в спектре ПМР этилформида, полученного в реакции литийэтила с алкилформидами.

Теория химической поляризации ядер и электронов сложна и продолжает разрабатываться, но уже в настоящее время открываются большие возможности анализа механизмов и кинетики химических реакций с использованием указанных эффектов.



Рис. 20.18. Мультиплетная химическая поляризация в спектре ПМР этилформида (реакция алкилформидов с литийэтилом)

Контрольные вопросы и задания

Глава 18

1. Как выражается энергия взаимодействия ядра, обладающего ненулевым спином, с внешним магнитным полем?
2. Почему для индуцирования переходов между зеемановскими энергетическими уровнями осциллирующий вектор радиочастотного поля должен быть перпендикулярен направлению постоянного магнитного поля?
3. Что такое спин-решеточная и спин-спиновая релаксация? Как соотносятся их времена в разных агрегатных состояниях вещества?
4. Запишите, исходя из условия ЯМР для двухуровневой системы, выражение частоты через индукцию поля.
5. Перечислите и запишите выражения и шкалы химических сдвигов в ЯМР.
6. Что влияет на величину химических сдвигов в ПМР? Почему химические сдвиги в ЯМР ^{19}F и ^{13}C меняются в значительно большем диапазоне, чем в ПМР?
7. Что такое константа экранирования ядра? В виде каких составляющих ее можно представить?
8. Как связаны обычные и приведенные константы спин-спинового взаимодействия? В чем преимущества приведенных констант?
9. Как соотносятся интегральные интенсивности сигналов ЯМР для групп ядер одного и того же изотопа и интенсивности компонентов мультиплетов?
10. Укажите основные параметры и характерные черты спектров ЯМР первого порядка. В чем различие спектров первого и не первого порядков?

Глава 19

11. С какими физико-химическими характеристиками установлены корреляции химических сдвигов в ЯМР?
12. Показанный на рис. 19.4 спектр ^{11}B ЯМР получен для аниона $\text{B}_2\text{H}_{14}^-$. О каком строении аниона свидетельствует этот спектр?
13. Если известно, что в CH_2F_2 $J_{\text{FH}} = 50,3$ Гц, то какой вид спектра ^{19}F ЯМР будет у соединения CDHF_2 ?
14. В спектре ^{13}C ЯМР для соединения C_4H_8 наблюдаются дублет (1 : 1) и квартет (1 : 3 : 3 : 1) с соотношением интегральных

интенсивностей дублет : квинтет = 3 : 1. Какова структура соединения?

15. Что такое сдвигающие реагенты в ЯМР и что дает их применение в структурных исследованиях?
16. В чем заключается эффект «примесных спинов» и как его можно использовать для определения векторов ядер?
17. Каковы критерии медленного, быстрого и промежуточного обмена ядер в спектрах ЯМР?
18. При отсутствии обмена протонами между А-Н и В-Н линия ЯМР отстоит для них на 250 Гц. При комнатной температуре происходит обмен, и линии отстоят на 25 Гц. Концентрации частиц одинаковы (0,3 моль/л), а время спи-решеточной релаксации велико. Рассчитайте время жизни протона у А-Н и найдите константу скорости обмена.
19. В чем суть методов множественного резонанса?
20. Что такое двумерная спектроскопия (2D) ЯМР?

Глава 20

21. Объясните условие ЭПР и его реализацию в экспериментальном воплощении метода.
22. Что такое g-фактор Ланде и как он влияет на положение сигнала ЭПР?
23. Каковы правила отбора для переходов между зеемановскими уровнями по электронному и ядерному спиновым квантовым числам в системах с электрон-ядерным сверхтонким взаимодействием?
24. Константа СТВ с ^{13}C в метиловом радикале $a(^{13}\text{C}) = 41 \cdot 10^{-4}$ Т, а константа протонного СТВ $a(^1\text{H}) = 23 \cdot 10^{-4}$ Т. Попробуйте схематично изобразить спектр ЭПР радикала $^{13}\text{C}_2\text{H}_5$ [Cole T. et al. Mol. Phys., 1958, 1, 406].
25. Как возникает тонкая структура спектров ЭПР анизотропных систем? Что такое крамеровское расщепление?
26. В чем суть метода «спиновых меток»? Какие данные он позволяет получать?
27. Какие методы множественного резонанса применяют в спектроскопии ЭПР (совместно с ЯМР)?
28. В каких случаях возникает неравновесная заселенность зеемановских спиновых состояний?

Часть восьмая

Методы квадрупольного и гамма-резонанса ядер

Два рассматриваемых в разделе метода на первый взгляд имеют мало общего. Действительно, если иметь в виду частотные (Гц) диапазоны, в которых происходят соответствующие квантовые переходы, то они различаются на десять-пятнадцать порядков. В спектроскопии ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) используются частоты 10^4 – 10^9 Гц, а в мессбауэровской спектроскопии — 10^8 – 10^{10} Гц. Это привело к тому, что техническое воплощение методов не имеет ничего общего, хотя, конечно, у каждого из них имеется не только аппаратная специфика. В итоге многие данные, получаемые химиками при использовании этих методов, весьма близки по характеру и касаются электронной структуры, а шире — химического строения веществ.

Метод ЯКР стал применяться в химических исследованиях в конце 40-х — начале 50-х годов. В отличие от методов магнитного резонанса в спектроскопии ЯКР сдвиги резонансных частот зависят от внутримолекулярных электрических воздействий. Внешнее магнитное поле иногда необходимо налагать лишь при изучении асимметрии неоднородного электрического поля в некоторых системах.

Гамма-резонансная ядерная флуоресценция, т. е. испускание и поглощение γ -квантов при ядерных переходах без затраты энергии на отдачу ядра, была открыта Р. Л. Мессбауэром в 1958 г. Эффект назван его именем, как и разработанный метод спектроскопии. Положение резонансного сигнала или так называемый изомерный сдвиг зависит от электронного окружения ядер. Метод мессбауэровской спектроскопии позволяет получить такие же данные о градиенте электрического поля на ядрах, как и метод спектроскопии ЯКР, а некоторые данные аналогичны получаемым в спектроскопии ЯМР.

Ядерный квадрупольный резонанс

21.1. Основы теории

21.1.1. Общие сведения

Ядерный электрический квадрупольный момент eQ является мерой отклонения распределения электрического заряда в ядре от сферической симметрии. Качественно можно представить четыре возможных типа ядра (рис. 21.1). Если суммарный спин ядра I_A и, следовательно, его магнитный момент μ_n равны нулю (рис. 21.1, а), то распределение заряда в ядре характеризуется сферической симметрией, и квадрупольный момент eQ отсутствует. Распределение заряда остается сферическим, т. е. $eQ = 0$, и при спине ядра $I_A = \frac{1}{2}$, когда $\mu_n \neq 0$ (рис. 21.1, б). Если $I_A \geq 1$ ($\mu_n \neq 0$), то сферическая симметрия распределения заряда нарушается, и появляется электрический квадрупольный момент $eQ \neq 0$. Показанные на рис. 21.1, в и г типы ядер соответствуют случаям $eQ > 0$, когда распределение заряда вытянуто вдоль спиновой оси, например у ^{14}N ($eQ = 0,019$ барн), и $eQ < 0$, если оно ориентировано перпендикулярно этой оси, например у ^{35}Cl ($eQ = -0,082$ барн).

Размерность квадрупольного момента в общем виде определяется произведением заряда на квадрат расстояния, но обычно в качестве единицы измерения используется барн $= 10^{-28}$ м². Все известные величины ядерных квадрупольных моментов невелики и лежат в пределах $-2 < eQ < +10$ барн.

Эффект ЯКР может наблюдаться на ядрах ограниченного числа элементов (несколько десятков ядер, включая разные изотопы). Среди них такие распространенные элементы, как В, N, Cl, Br, I, Al, Cu, As, Sb и др. В то же время ядра H, C, F, P и ряда других важнейших элементов не имеют квадрупольного момента и не дают спектров ЯКР. Наиболее часто методом ЯКР исследуются галогеносодержащие соединения и несколько реже соединения азота. При это примерно для половины изучавшихся соединений с азотом и ~ 20% соединений с хлором эффекта ЯКР наблюдать не удалось, так что возможность наблюдения линий ЯКР для каких-то конкретных соединений с квадрупольными ядрами является несколько проблематичной.

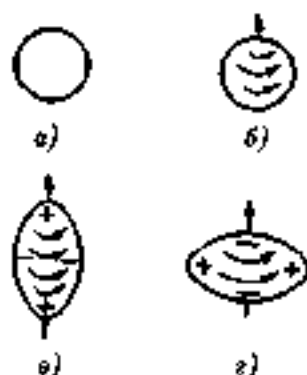


Рис. 21.1. Качественные представления типов ядер:

а, б — неквадрупольные ядра, $eQ = 0$ ($a - I = 0$, $\mu_a = 0$; б — $I = \frac{1}{2}$, $\mu_a \neq 0$);
 в, г — квадрупольные ядра, $eQ \neq 0$ ($a - eQ > 0$, $I \geq 1$, $\mu_a \neq 0$; г — $eQ < 0$, $I \geq 1$, $\mu_a \neq 0$).

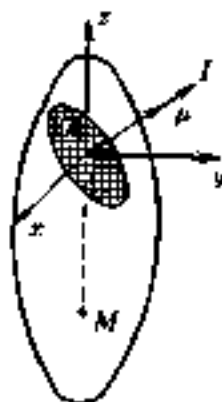


Рис. 21.2. Схема расположения квадрупольного ядра А и ориентации ядерных моментов в неоднородном электрическом поле. Ось z направлена вдоль связи атомов А-М.

Электронное окружение квадрупольного ядра в молекуле, не обладающее сферической симметрией, создает неоднородное электрическое поле, которое характеризуется градиентом напряженности электрического поля на ядре eq (рис. 21.2). Имеет место взаимодействие ядра, обладающего электрическим квадрупольным моментом eQ с градиентом поля eq . Энергия этого взаимодействия зависит от ориентации эллипсоидального квадрупольного ядра относительно системы главных осей тензора градиента электрического поля, а ее мерой является константа квадрупольного взаимодействия e^2qQ . Аналогично тому как квантуется энергия вращающегося электрона в поле положительного ядра, квантуется и энергия квадрупольного взаимодействия. Иными словами, возможны различные квантованные ориентации ядерного квадрупольного момента и соответствующие квадрупольные уровни энергии. Эти уровни присущи данной молекулярной системе, т. е. являются ее свойством, в отличие от зеемановских уровней ядер в электронах в спектроскопии ЯМР и ЭПР, которые появляются при воздействии внешнего магнитного поля. Разности энергий, как и сами энергии квадрупольного взаимодействия, зависят от электрического квадрупольного момента ядра eQ и градиента неоднородного

электрического поля $e\mathcal{E}$, невелика, и переходы соответствуют радиочастотному диапазону 10^4 – 10^9 Гц. Прямые методы наблюдения ЯКР используются для частот > 2 МГц. Поглощение излучения, связанное с квадрупольными переходами, можно наблюдать только в твердой фазе, так как в газе и жидкости хаотическое движение и неупорядоченность молекул усредняют градиент электрического поля на ядра и расщепление квадрупольных уровней энергии не происходит.

Значения квадрупольных моментов ядер обычно известны, и экспериментальные исследования спектров ЯКР проводят для волнения частот переходов, констант квадрупольного взаимодействия, а значит, $e\mathcal{E}$ и параметров асимметрии градиента электрического поля η (см. ниже), т. е. структурных данных, информации о распределении зарядов и характера химических связей. Например, чем больше ионный характер связи с данным атомом, тем меньше величина градиента поля и e^2qQ . И, наоборот, чем более ковалентной является химическая связь, тем выше соответствующая константа квадрупольного взаимодействия.

21.1.2. Электростатическое взаимодействие квадрупольного ядра с электрическим полем

Для наглядности рассмотрим классическую теорию взаимодействия ядра с внешним электрическим полем. Квадрупольный момент eQ связан с функцией распределения по объему заряда ядра Zc . Фиксируем систему координат с началом в центре ядра. Пусть $\rho(x_1, x_2, x_3) = \rho(r)$ — плотность ядерного заряда в точке с координатами x_1, x_2, x_3 (r — радиус-вектор), а $U(x_1, x_2, x_3) = U(r)$ — потенциал, создаваемый в этой точке всеми окружающими ядро зарядами. Тогда энергию электростатического взаимодействия заряда Zc с внешним электрическим полем можно записать в виде

$$E = \int \rho(x_1, x_2, x_3)U(x_1, x_2, x_3)dv = \int \rho(r)U(r)dv \quad (21.1)$$

Интегрирование ведется по объему ядра, вне которого $\rho(r) = 0$. На эту величину E полная энергия ядра в веществе отличается от энергии «обнаженного» ядра. Поскольку потенциал $U(r)$ меняется по объему ядра мало в связи с малостью размеров по сравнению с обычными расстояниями между ядром и окружающими его заряда-

мы, можно представить потенциал в виде разложения в степенной ряд:

$$U(\mathbf{r}) = U(0) + \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial U}{\partial x_i} \right)_0 x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 x_i x_j + \dots \quad (21.2)$$

Можно заранее выбрать направление осей координат, так чтобы перекрестные члены (вторые производные потенциала при $i \neq j$) равнялись нулю (система главных осей), а если учесть также, что интеграл по всему объему $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{v} = Ze$, то подстановка (21.2) в (21.1) приводит к следующему разложению энергии по мультиполям:

$$E = eZU(0) + \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial U}{\partial x_i} \right)_0 \int x_i \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{v} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x_i^2} \right)_0 \int x_i^2 \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{v} + \dots \quad (21.3)$$

Первый («монопольный») член выражения (21.3) представляет энергию взаимодействия кулоновского точечного заряда ядра Ze с окружающими зарядами, т. е. не зависит от ориентации ядра. Можно отметить, что он не представляет интереса также и при сравнении энергии основного и возбужденного состояний ядра (см. гл. 22), так как Ze и $U(0)$ для них не различаются. Второй («дипольный») член выражения (21.3) также исчезает, так как $\rho(\mathbf{r}) = \rho(-\mathbf{r})$, т. е. центры массы и распределения плотности заряда ядра совпадают, ядро не обладает электрическим дипольным моментом, и интегралы типа $\int x_i \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{v}$ равны нулю. По тем же причинам инвариантности по отношению к изменению знака координат исчезают все члены с нечетными степенями x_i . Таким образом, интерес представляет лишь третий (квадрупольный) член

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x_i^2} \right)_0 \int x_i^2 \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{v}. \quad (21.4)$$

Обозначим $U_{ii} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x_i^2} \right)_0$ — градиент электрического поля в направлении оси x_i в точке $\mathbf{x}_i = 0$. Вводя $r^2 = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2$ в выражение (21.4), получают

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 U_{ii} \int (x_i^2 - \frac{r^2}{3}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{v} + \frac{1}{6} \sum_{i=1}^3 U_{ii} \int r^2 \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{v} \quad (21.5)$$

Второй член инвариантен по отношению к изменению ориентации ядра (равен нулю, $\sum_i U_{ii} = \nabla^2 U = 0$ — уравнение Лапласа, см. ниже) и при рассмотрении энергии квадрупольного взаимодействия не нужен. Этот нулевой член введен, чтобы придать E в равенстве (21.5) нужные свойства симметрии. Он обуславливает сдвиг энергетического уровня ядра и важен в несоблюдательской спектроскопии (гл. 22). Первый член в выражении (21.5) описывает взаимодействие квадрупольного момента ядра с неоднородным электрическим полем в точке $x_1 = x_2 = x_3 = 0$ и обуславливает квадрупольное расщепление энергетического уровня ядра на два или несколько подуровней. Введя

$$Q_{ii} = \int (3x_i^2 - r^2)\rho(r)dv, \quad (21.6)$$

можно преобразовать выражение этого члена к виду

$$E_Q = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^3 U_{ii} Q_{ii}. \quad (21.7)$$

Энергия квадрупольного взаимодействия E_Q отлична от нуля только в том случае, когда не равен нулю интеграл (21.6), т. е. распределение заряда ядра не имеет сферической симметрии. Наличие спина ядра $I \geq 1$ придает распределению заряда ядра эффективно цилиндрическую симметрию. Если принять за главную ось эллипсоида вращения, представляющего тензор квадрупольного момента, ось $i = z$, то, учитывая, что $Q_{xx} + Q_{yy} + Q_{zz} = 0$, имеем $Q_{xx} = Q_{yy} = -Q_{zz}/2$. Таким образом, для определения квадрупольного момента ядра нужен, как уже отмечалось, всего один параметр $Q = Q_{zz}$, а выражение энергии квадрупольного взаимодействия (21.7) в координатах $i = x, y, z$ можно переписать в виде

$$E_Q = \frac{1}{6} Q_{zz} \left[U_{zz} - \frac{1}{2}(U_{xx} + U_{yy}) \right]. \quad (21.8)$$

Градиент неоднородного электрического поля, создаваемого на ядре окружающими зарядами, также представляет собой симметричный тензор, след которого $U_{xx} + U_{yy} + U_{zz} = 0^{(1)}$, а в системе

¹⁾ Это является из физики дифференциальное уравнение Лапласа, описывающее потенциал электростатического поля в области, не содержащей заряды:

$$\nabla^2 U = \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} = 0.$$

главных осей тензор диагонален. Введем новые обозначения элементов этого тензора: $q_{xx} = U_{xx}$, $q_{yy} = U_{yy}$, $q_{zz} = U_{zz}$. При сферической симметрии поля $q_{xx} = q_{yy} = q_{zz}$, т. е. $E_Q = 0$. При осевой симметрии поля, что часто встречается на практике, $q_{xx} = q_{yy} \neq q_{zz}$; т. е. для характеристики градиента электрического поля также достаточно один параметр: $q = q_{zz}$ или eq (e — единичный заряд). Ось z может совпадать, например, с направлением химической связи атома A , имеющего квадрупольное ядро, с другим атомом M (см. рис. 21.2).

Для асимметричного поля принято выбирать главные оси так, что $|q_{zz}| > |q_{yy}| > |q_{xx}|$. Кроме наибольшей по модулю компоненты q_{zz} , т. е. градиента поля eq , в этом случае вводится параметр асимметрии $\eta = |q_{xx} - q_{yy}|/q_{zz}$, являющийся мерой отклонения поля от осевой симметрии и лежащий в пределах $1 \geq \eta \geq 0$. Эти две величины позволяют полностью охарактеризовать тензор градиента электрического поля в системе главных осей.

21.1.3. Квадрупольные уровни энергии и переходы

Чтобы перейти от классического выражения энергии (21.7) к квантовомеханическому гамильтониану, достаточно заменить Q_{ij} (21.6) соответствующим квантовомеханическим оператором:

$$\mathcal{H}_Q = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^3 U_{ii} \hat{Q}_{ii} \quad (21.9)$$

Собственные значения энергии можно получить, оценив соответствующие матричные элементы перехода между ядерными состояниями $|I m\rangle$:

$$E_Q = \frac{1}{6} \sum_i U_{ii} \langle I m | \hat{Q}_{ii} | I m \rangle, \quad (21.10)$$

где I — полный угловой момент, или спин ядра; m — его проекция на ось z , или ядерное магнитное квантовое число, принимающее $(2I+1)$ значений (от $+I$ до $-I$). Поскольку разность энергий между основным и первым возбужденным состояниями ядра очень велика ($\sim 10^{21}$ Гц) по сравнению с величиной E_Q (ниже 10^9 Гц), всеми ядерными состояниями, кроме основного, можно пренебречь.

Симметрия квантовомеханического оператора совпадает с рассмотренной симметрией тензора Q_{ij} , а в зависимости от симметрии

тензора градиента электрического поля U_n получаются выражения энергии квадрупольного взаимодействия как функции q или q и η .

В общем случае квантовомеханическую задачу на собственные значения энергии квадрупольного взаимодействия строго решить трудно, особенно при целочисленных спинах ядер и симметричном градиенте поля. Однако для некоторых конкретных систем эта задача решена точно.

Так, например, квадрупольные уровни энергии ядра с квадрупольным моментом eQ в неоднородном электрическом поле с осевой симметрией и градиентом eq определяются формулой

$$E_{|m_I|} = \frac{e^2 q Q [3m_I^2 - I(I+1)]}{4I(2I-1)} \quad (21.11)$$

Из выражения (21.11) следует, что уровни энергии дважды вырождены по m_I , так как не зависят от знака m_I . Так, например, при $I = \frac{3}{2}$ (^{11}B , $^{35,37}\text{Cl}$, $^{79,81}\text{Br}$ и др.) возможно появление двух дважды вырожденных уровней при $m_I = \pm \frac{3}{2}$ и $m_I = \pm \frac{1}{2}$ (рис. 21.3). Энергии этих уровней в соответствии с уравнением (21.11) равны:

$$E_{\pm\frac{3}{2}} = -\frac{e^2 q Q}{4} \quad \text{и} \quad E_{\pm\frac{1}{2}} = \frac{e^2 q Q}{4},$$

а их разность

$$\Delta E = E_{\pm\frac{3}{2}} - E_{\pm\frac{1}{2}} = \frac{e^2 q Q}{2}.$$

Введем в дальнейшем обозначение $\frac{e^2 q Q}{4} = K$. Осевая симметрия поля возникает, например, в молекулах CH_3Cl , CH_3Br , причем наибольший градиент поля совпадает с направлением связи углерод—галоген, принимаемым за ось z . Для указанного случая можно ожидать один переход между уровнями при выполнении условия резонанса $h\nu = \Delta E$, где ν — частота радиочастотного диапазона, поглощаемая образцом. Из частоты поглощения можно непосредственно найти константу квадрупольного взаимодействия $e^2 q Q = 2h\nu$. Обычно ее выражают в единицах частоты (МГц), т. е. в рассмотренном случае она равна просто удвоенной частоте ЯКР.

Используя уравнение (21.11), можно найти квадрупольные уровни и соотношения между частотами переходов и $e^2 q Q$ для ядер с другими значениями I в аксиально-симметричных полях. Так, для

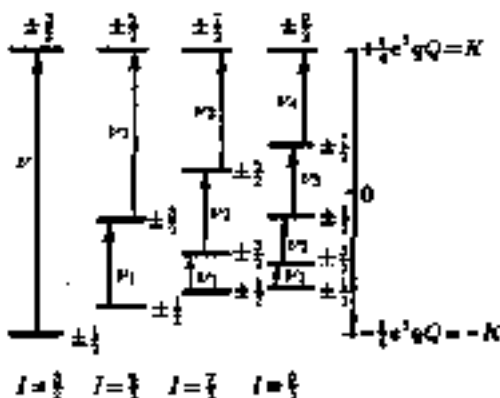


Рис. 21.3. Квадрупольные уровни энергии ядер с полуцелочисленным спином при осевой симметрии поля, создаваемого окружением, и возможные переходы

$I = \frac{1}{2}$ (^{27}Al , ^{121}Sb , ^{127}I и др.) (см. пример на рис. 21.3) возникают три уровня энергии: $E_{\pm\frac{1}{2}}$, $E_{\pm\frac{3}{2}}$ и $E_{\pm\frac{5}{2}}$, и при обычных условиях все они заселены. Правило отбора квадрупольных переходов $|\Delta m| = 1$, так что возможны два перехода: $E_{\pm\frac{1}{2}} \rightarrow E_{\pm\frac{3}{2}}$ и $E_{\pm\frac{3}{2}} \rightarrow E_{\pm\frac{5}{2}}$, причем частота второго перехода в два раза больше, чем первого: $\nu_2 = 2\nu_1$.

Получены точные решения на собственные значения энергии для спинов $I = 1$ и $I = \frac{3}{2}$ в асимметричном поле, когда уравнение (21.11) уже непригодно. При $I = 1$ (^{14}N , ^{33}S и др.) получаются три показанных на рис. 21.4, б квадрупольных уровня энергии, которые описываются формулами:

$$E_{\pm} = \frac{e^2 q Q (1 \pm \eta)}{4I(2I-1)} \approx K(1 \pm \eta), \quad E_0 = -\frac{e^2 q Q}{2I(2I+1)} = -2K. \quad (21.12)$$

Возможны переходы (рис. 21.4, б) с частотами $\nu_+ = K(3 + \eta)/h$ и $\nu_- = K(3 - \eta)/h$, из которых непосредственно определяется как константа квадрупольного взаимодействия $e^2 q Q = 4K$, так и параметр асимметрии η . Если параметр η достаточно велик, то правило отбора $\Delta m = \pm 1$ нарушается и возможен также переход с частотой $\nu_0 = 2K\eta/h$. В аксиально-симметричном поле ($\eta = 0$) уровни E_+ и E_- вырождены ($E_{\pm} = K$), и возможен только один переход с частотой $\nu = 3K/h$ (рис. 21.4, а). Асимметрия градиента электрического поля на ядре ^{33}S имеет место, например, в молекуле CH_3SH , где валентный угол $\angle\text{CSH} \approx 92^\circ$.

¹⁷ Физические методы исследования в химии

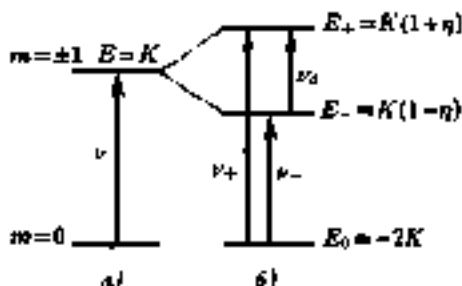


Рис. 21.4. Квадрупольные уровни энергии и частоты переходов для ядер со спином $I = 1$ в аксиально-симметричном (а) и асимметричном (б) полях

Число квадрупольных уровней при нецелочисленных спинах, как видно на рис. 21.3, равно $(I + \frac{1}{2})$ и все они дважды вырождены. Для ядер с $I = \frac{3}{2}$ в несимметричном поле получаются следующие выражения квадрупольных уровней энергии:

$$E_{\pm\frac{3}{2}} = K \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad E_{\pm\frac{1}{2}} = -K \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (21.13)$$

и возможен только один переход с частотой $\nu = 2K(1 + \frac{\eta^2}{3})^{\frac{1}{2}}/h$ (см. рис. 21.3). Таким образом, по единственной частоте ЯКР нельзя определить одновременно e^2qQ и параметр асимметрии η . Для органических соединений в большинстве случаев $\eta \leq 2$ и функция $(1 + \frac{\eta^2}{3})^{\frac{1}{2}}$ мало чувствительна к изменению η . Поэтому частота ЯКР определяется в основном величиной e^2qQ (т. е. градиентом поля eq). В слабых магнитных полях ($5 \cdot 10^{-1} - 2 \cdot 10^{-2}$ Т) можно наблюдать смещение невырожденных и расщепление дважды вырожденных (по m_I) квадрупольных уровней (эффект Зеемана). В результате увеличивается число возможных переходов и наблюдаемых частот ЯКР, что позволяет находить e^2qQ и η .

Для других значений спинов точных решений задачи нет, но выведены уравнения (в виде полиномов) и составлены таблицы для вычисления e^2qQ и η из частот спектров ЯКР. Схема относительного расщепления квадрупольных уровней энергии для других ядер с полуцелочисленными спинами в аксиально-симметричном поле и возможные переходы также показаны на рис. 21.3. При $\eta = 0$ частоты переходов при заданном I относятся как простые целые числа: 1 : 2 : 3 : 4.

21.1.4. Интенсивность, ширина и мультиплетность сигнала

Следует заметить, что хотя сами квадрупольные энергетические уровни обусловлены взаимодействием электрического квадрупольного момента ядра с неоднородным электрическим полем, индуцированные переходы между ними связаны с взаимодействием магнитного момента ядра с переменным (радиочастотным) магнитным полем, так как энергия взаимодействия квадрупольного момента с электрическим полем в 10^{14} раз меньше энергии магнитного дипольного взаимодействия.

Вероятность переходов, а следовательно, интенсивность в спектрах ЯКР зависит от направления вектора переменного магнитного поля \mathbf{B} по отношению к главным осям тензора градиента неоднородного электрического поля на ядре. При осевой симметрии градиента электрического поля интенсивность ЯКР максимальна при $\mathbf{B} \perp z$, а при $\mathbf{B} \parallel z$ вероятность перехода (интенсивность) равна нулю. Поэтому для монокристаллов по зависимости интенсивности ЯКР от угла поворота можно и в принципе локализовать систему главных осей. В случае порошков интенсивность ЯКР составляет $\sim 50\%$ максимальной интенсивности, которую можно получить для соответствующего монокристалла.

Кроме измеряемых частот ЯКР, из которых определяют e^2qQ и η , характеристическим параметром этих спектров является также ширина линий $\Delta\nu$. Она меняется от ~ 700 Гц (для ^{14}N) или ~ 1 кГц (для ^{25}Cl) до ~ 50 кГц (^{93}Nb), что составляет максимум. Ширина линии связана с временами релаксации T_1 (спин-решеточной) и T_2 (спин-спиновой), представляющими во многих случаях существенный интерес. Кроме того, $\Delta\nu$ сильно зависит от дефектов и напряжений, а в неидеальных кристаллах и от содержания примесей, так как все это приводит к статистическому разбросу значений градиента поля.

Небольшой вклад в ширину линии вносят магнитные взаимодействия, в частности и магнитное поле Земли, равное $5 \cdot 10^{-3}$ Т (для ^{25}Cl и ^{14}N его вклад в ширину линии будет около 150 Гц).

Наконец, немаловажной характеристикой является мультиплетность сигналов ЯКР, которая обусловлена тем, что химически эквивалентные атомы могут находиться в кристаллографически неэквивалентных позициях. При этом возникают различия кристаллического поля в местах резонирующих квадрупольных ядер, приводящие к «кристаллическим сдвигам» частот ЯКР. Число компонент мультиплетов m зависит от числа сортов кристаллографически неэквивалентных молекул в элементарной ячейке N и числа наборов

кристаллографически неэквивалентных атомов в каждой молекуле n_j :

$$n = \sum_{j=1}^N n_j. \quad (21.14)$$

Отношение интенсивностей линий в мультиплете равно отношению чисел резонансных атомов в каждом неэквивалентном положении.

21.2. Приложения и интерпретация спектров ЯКР

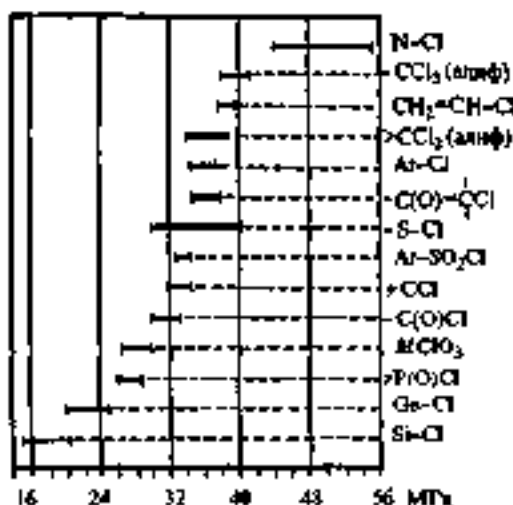
21.2.1. Частоты ЯКР

Как следует из теории (разд. 21.1), частоты ЯКР зависят от квадрупольного момента ядра и градиента электрического поля на ядре. Квадрупольные моменты ядер e^2qQ меняются для элементов довольно закономерно по Периодической системе, увеличиваясь сверху вниз по группам и справа налево по периодам, но с некоторыми исключениями. Измеренные значения констант e^2qQ для атомов по сравнению с eQ , так как зависит также от электронной конфигурации атома, т. е. e^2qQ . Например, e^2qQ для элементов левых подгрупп больше, чем для правых, а e^2qQ , наоборот, для элементов правых подгрупп больше, чем для левых. У большинства квадрупольных ядер $e^2qQ > 0$.

В зависимости от окружения ядра в молекулярной системе (в кристалле) частота ЯКР может меняться по сравнению с частотой для атома в очень широких пределах. Например, для одновалентного атома A можно указать следующие закономерности изменения или сдвига частоты. Наибольшей является зависимость ее от атома-партнера M , с которым связан атом A ; изменение частоты ЯКР атома A может достигать 1500%.

При одном и том же атоме M в зависимости от его валентного состояния (гибридизации АО) частота может меняться в пределах до 50%. В зависимости от окружения, т. е. заместителей при M в данном валентном состоянии, изменения частоты могут происходить в пределах до 20%. Расщепления линии ЯКР могут превышать 2% частоты также при разных конформациях молекул, что позволяет иногда определять различные конформеры и соотношение между ними. Такого же порядка сдвиги частоты ЯКР возможны за счет эффектов кристаллического поля в молекулярных кристаллах. Что касается изменений частот, вызываемых наличием меж-

Рис. 21.5. Интервалы частот ЯКР ^{35}Cl для некоторых типов связей и классов соединений



внутримолекулярных водородных и других ассоциативных связей, то они могут составлять от 3 до 40% частоты.

Больше всего изучались спектры ЯКР соединений изотопов ^{35}Cl и ^{37}Cl . Природное содержание ^{35}Cl много выше (75,53%), и будем рассматривать здесь данные только по этому изотопу. Линии ЯКР ^{37}Cl в эквивалентном окружении ядра просто лежат ниже по частоте (в соответствии с отношением квадрупольных моментов $^{37}Q/^{35}Q \approx 0,785$) и примерно в 3 раза менее интенсивны. На рис. 21.5 представлены некоторые характерные интервалы частот ЯКР ^{35}Cl для различных типов связей и соединений. Для ковалентных связей хлора частоты попадают в основном в интервал $\sim 30\text{--}40$ МГц, хотя, как видно на схеме, бывают и отклонения. У многих неорганических соединений хлора частоты лежат ниже указанного интервала, что свидетельствует о большем ионном характере связей. Вообще же диапазон частот ЯКР для ^{35}Cl составляет от ~ 70 (FeCl 70,7) до ~ 2 (FeCl_2 2,37) МГц. Поскольку оба изотопа хлора имеют спин $I = \frac{3}{2}$, то, как было отмечено выше, обычно по спектру ЯКР нельзя определить параметр асимметрии поля η . Этот недостаток в какой-то степени компенсируется свойствами хлора, образующего в органических соединениях практически только σ -связи, когда в хорошем приближении можно принимать $\eta = 0$. Но во всяком случае, согласно уравнению (21.13), имеется слабая зависимость ν от η .

У соединений ^{14}N (аминов, гетероциклических соединений, нитрилов, цианидов, нитритов) частоты ЯКР лежат в диапазоне от 0,8 до 6 МГц, но ниже 1,5 МГц их наблюдать очень трудно, если вообще возможно. А, например, для приведенных ниже в табл. 21.1 других элементов интервалы частот ЯКР составляют, МГц: $^{75}\text{As} \sim 30\text{--}120$, $^{122}\text{--}^{123}\text{Sb} \sim 10\text{--}180$ (два перехода у ^{121}Sb , три перехода у ^{123}Sb , $I = \frac{7}{2}$), $^{208}\text{Pb} \sim 15\text{--}115$ (четыре перехода). Наблюдены многие эмпирические закономерности изменения частот ЯКР в рядах в различных классах неорганических, органических и высокомолекулярных соединений.

Частоты линий ЯКР, т. е. «константы» e^2qQ , имеют явную выраженную температурную зависимость. Так, например, для ^{14}N частота монотонно уменьшается примерно на 0,1 МГц при повышении температуры от 77 до 300 К, что характерно для низкочастотных линий. У ^{35}Cl изменения могут составлять 0,5–1 МГц, но известны факты отсутствия или даже противоположного хода изменения (увеличения частоты с температурой). При фазовых переходах наблюдается скачкообразное изменение $\nu(e^2qQ)$.

При изучении влияния давления на e^2qQ обнаружен рост частоты с увеличением давления, что объясняется возрастанием ковалентности связей и увеличением плотности (сближением частиц).

Точные значения частот, полученные при известных условиях и приводимые в справочниках, могут служить для целей идентификации. Данные о мультиплетности сигналов, получаемые по частотам характеристики градиента электрического поля (e^2qQ и η), и другие данные содержат, как отмечено в разд. 21.1, большую информацию, интересующую химика. Извлечение ее, т. е. решение обратной задачи метода, основывается на модельных представлениях и приближенных расчетах. Некоторые из них рассматриваются ниже.

21.2.2. Структурные приложения

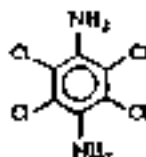
Как уже указывалось, квадрупольное ядро каждого не только химически, но и кристаллографически неэквивалентного резонирующего атома характеризуется своим сигналом ЯКР, т. е. значениями e^2qQ и η . Этим обусловлена мультиплетность m , т. е. число линий ЯКР, соответствующее числу неэквивалентных позиций резонирующих атомов одного и того же изотопа согласно уравнению (21.14). Соотношение интенсивностей линий мультиплета записывается в виде

$$i_1 : i_2 : i_3 : \dots : i_m = q_1 : q_2 : q_3 : \dots : q_m,$$

где q_k (k от 1 до m) — кратность кристаллографически неэквивалентных атомов в данной пространственной группе.

Если известна структура молекулярного кристалла или по крайней мере число молекул в элементарной ячейке l и пространственная группа, то общее число резонирующих атомов $N = nl$, где n — число резонирующих атомов в молекуле ($n \geq n_1$), или $N = l \sum_{k=1}^m q_k$. Используя эти соотношения, можно объяснить наблюдаемый спектр ЯКР, а при неизвестной структуре кристалла, но при заданной формуле и симметрии молекулы представить возможные способы размещения молекул в решетке, т. е. получить по спектру ЯКР важную структурную информацию.

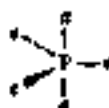
Рассмотрим некоторые примеры. Молекула тетрахлор-*p*-фенилендиаминна



относится к точечной группе симметрии D_{2h} , и все четыре атома хлора в ней химически эквивалентны. Структура же кристалла такова, что две молекулы ($l = 2$) в элементарной ячейке кристаллографически эквивалентны ($N = 1$), но симметрия каждой молекулы понижена (C_2 или $\bar{1}$). Это значит, что в каждой молекуле есть два набора ($n_1 = 2$) кристаллографически неэквивалентных атомов Cl, кратность каждого из которых $q_k = 2$. Тогда мультиплетность сигнала ^{35}Cl будет равна 2, а отношение интенсивностей в мультиплете 1 : 1; интегральная интенсивность мультиплета пропорциональна общему числу резонирующих ядер.

Спектр ЯКР ^{35}Cl низкотемпературной кристаллической фазы пентахлорида фосфора PCl_5 состоит из десяти линий, которые образуют две группы: четыре линии при более высоких, а шесть линий при более низких частотах. Этот спектр согласуется с другими известными данными о кристаллизации пентахлорида фосфора в виде $\text{PCl}_4^+ \text{PCl}_6^-$, т. е. четыре высокочастотные линии относятся к катиону, а шесть низкочастотных — к аниону. Интересно, что здесь все десять атомов Cl оказываются кристаллографически неэквивалентными. При быстром охлаждении паров пентахлорида фосфора образуется другая метастабильная фаза, дающая в спектре ЯКР три линии. Две из них относятся к кристаллографически неэквивалентным атомам хлора в экваториальных (α) положениях тригонально-

бипирамидальной конфигурации PCl_5 , а третью — к экваториальным (e) атомам хлора, которые, очевидно, кристаллографически эквивалентны:



В случае монофтортетрафторида фосфора $PFCl_4$ при аксиальном (a) замещении фтором также есть данные о двух кристаллических модификациях. В спектре ЯКР ^{35}Cl одной из них наблюдаются четыре линии равной интенсивности, что свидетельствует о кристаллографической неэквивалентности всех четырех атомов Cl (симметрия молекулы понижена до C_2 или 1). В другой модификации наблюдаются две линии с соотношением интенсивности 1 : 3, т. е. существуют два набора кристаллографически неэквивалентных атомов (a и e), а симметрия молекулы в кристалле, очевидно, сохраняется.

В рассмотренных примерах число наборов кристаллографически эквивалентных молекул в ячейке было равно единице ($N = 1$). Но, например, в кристалле $Cs^+GaCl_4^-$ число линий ЯКР ^{35}Cl равно удвоенному числу атомов хлора, т. е. имеются уже два набора кристаллографически неэквивалентных анионов в ячейке.

По спектру ЯКР было идентифицировано соединение $Na^+[Ga_2Cl_7]^-$. В спектре наблюдались две линии ^{69}Ga и семь ^{35}Cl (одна из сигналов хлора при более низкой частоте, чем шесть остальных). Сравнение с другими спектрами привело к заключению о следующей структуре аниона:



все атомы которого (Ga и Cl) кристаллографически неэквивалентны, а в ячейке находится один набор кристаллографически эквивалентных анионов.

Структурные данные получают также путем нахождения параметра асимметрии поля η . Так, например, обнаружение достаточно большого η по спектру ЯКР ^{127}I для $HI O_3$ показало отсутствие осевой симметрии этой молекулы и привело к выводу о другой структуре — $IO_2(OH)$.

Иногда спектры ЯКР используют и для получения данных о таких геометрических параметрах частиц, как валентные углы и

межъядерные расстояния. Конечно, эти данные не обладают высокой точностью, но могут служить ориентировочными при изучении сложных структур кристаллов. Например, при изучении PbV_2O_6 в виде монокристалла были измерены зеемановские расщепления каждой линии ЯКР Вг в зависимости от ориентации кристалла, удалось определить его пространственную группу (P_{6mm}).

В предположении о том, что главные оси градиента электрического поля на атомах Вг совпадают с направлением связей $P-Vg$, были рассчитаны валентные углы, оказавшиеся по величине в пределах $107,6-107,7^\circ$, что примерно на 2° превышает значения данных рентгеноструктурного анализа.

Методом спинного эха в двойном резонансе были измерены константы квадрупольного взаимодействия ^{56}Mn и 2D в $Mn(CO)_5D$ и изучено прямое диполь-дипольное взаимодействие ядерных спинов. Из этих данных было рассчитано межъядерное расстояние $Mn-D$ $(1,61 \pm 0,01) \cdot 10^{-1}$ нм, прекрасно согласующееся с найденным методом нейтроннографии значением $(1,601 \pm 0,016) \cdot 10^{-1}$ нм. Для $Mn(CO)_5H$ позднее было определено, что расстояние $Mn-H$ равно $(1,59 \pm 0,02) \cdot 10^{-1}$ нм. Такие исследования пока очень редки, но являются примером того, что сходные данные могут иногда быть получены разными и весьма несокциданными методами. Напомним, что константа квадрупольного взаимодействия может быть получена методом микроволновой спектроскопии, а в гл. 22 показано, что она измеряется и в массбаэзеровской спектроскопии.

Из данных о температурной зависимости спектров ЯКР и изменениях спектров в различных фазах, рассмотренных на ряде примеров, следует, что спектроскопия ЯКР является очень полезным методом обнаружения и изучения фазовых переходов в кристаллических веществах. Фазовые переходы первого рода (скачкообразное изменение первых производных изобарно-изотермических потенциалов в точке перехода) обнаруживаются по скачкообразному изменению частот ЯКР, сопровождаемому иногда и изменением мультиплетности. На рис. 21.6 приведена, например, температурная зависимость частот ЯКР ^{35}Cl для $Ca^{2+}CaCl_4^-$, имеющего две кристаллические модификации α и β . При 320 К фазовому переходу, при котором происходит скачкообразное изменение и частот, и мультиплетности соответствуют две частоты низкотемпературной модификации и четыре высокотемпературной. По температурным коэффициентам частот ЯКР можно делать выводы о характере молекулярных движений в фазах.

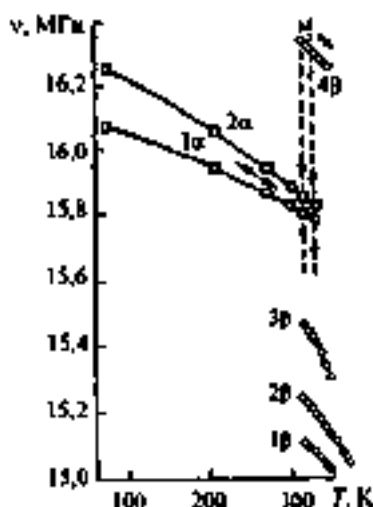


Рис. 21.6. Температурная зависимость частот ЯКР ^{36}Cl для α - и β -модификации $\text{Ga}^+\text{GaCl}_4^-$.

Что касается подвижности молекул в кристаллах, то она может быть разного типа. Кроме обычных решеточных колебаний часто наблюдается, например, заторможенное аксиальное вращение молекул или их отдельных частей (внутреннее вращение групп CH_3 , CO_2 и т. п.) или даже изотропное вращение (пластические кристаллы). При вращении молекулы вокруг одной оси z' , показанной на рис. 21.7, а для молекулы 1,2-дихлорэтана, который является одним из таких примеров, градиент электрического поля усредняется, и частота ЯКР ν зависит от угла θ между осью вращения z' и направлением z максимального градиента поля на ядре в отсутствие вращения (для $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ $\theta = 19^\circ 23'$). Когда вращательная частота $\nu_0 > \nu$,

$$\nu = \nu_0(3\cos^2\theta - 1)/2.$$

На рис. 21.7, б показана также температурная зависимость частоты ЯКР ^{15}Cl для 1,2-дихлорэтана. Перспективно примените спектроскопию ЯКР также для изучения фазовых переходов, связанных с конформерной изоляцией, т. е. появлением степени свободы заторможенного внутреннего вращения и конформационных переходов, например транс-лош или аксиально-экваториальных.

При фазовых переходах второго рода нет скачкообразного изменения спектральных характеристик, но изменение симметрии кристалла может приводить к плавному изменению мультиплетности. При переходах типа «порядок — беспорядок», кроме того, наблю-

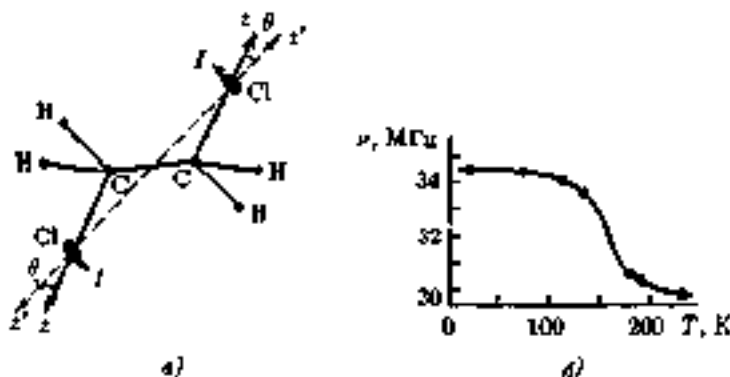


Рис. 21.7. Пространственное изображение молекулы $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$, вращающейся вокруг оси z' (а), и температурная зависимость частоты ЯКР ^{35}Cl (б)

дается резкое уширение линий ЯКР из-за неупорядоченности системы.

Применение импульсных спектрометров ЯКР позволяет обнаруживать сигналы большой ширины ($\sim 2\%$ от значения частоты протона $\sim 0,02\%$ при стационарных методах). Это сделало возможным исследование структур с неустраняемыми элементами беспорядка. К таким системам относятся, в частности, кристаллические полимеры. Данные спектроскопии ЯКР позволяют судить о структуре, характере расположения и подвижности полимерных молекул в кристалле. Изучены спектры ряда хлоросодержащих полимеров. У поливинилхлорида, например, в спектре найдены восемь компонентов сигнала, которым должны соответствовать восемь типов кристаллографически неэквивалентных атомов хлора. Частотный диапазон сигнала от 36,56 до 38,18 МГц свидетельствует о наличии химической неэквивалентности (различном химическом окружении) атомов Cl в полимере. Изучались и координационные полимеры с малой степенью беспорядка и достаточно узкими линиями, например, на основе $(M^2G_2)_n$ и $(MG_2)_n$, где M — металлы, а G — галоген.

21.2.3. Интерпретация градиента меодородного электрического поля на ядре

Происхождение и величину градиентов электрических полей на ядрах атомов в молекулах приблизительно объясняют с точки зрения

характера химических связей и распределения электронной плотности в рамках теории МО ЛКАО. В молекулярных кристаллах основной вклад в градиент поля на ядре дают валентные электроны рассматриваемого атома, а в простейшем подходе Таунса и Дейли для таких атомов, как ^{14}N и галогены, градиент создают, главным образом, p -электроны валентной оболочки. Исходное положение этого подхода состоит в том, что градиент электрического поля в направлении z (например, совпадающем с направлением связи, см. рис. 21.2) в молекуле $e q_{\text{мол}}$ можно выразить через градиент электрического поля в свободном атоме $e q_{\text{ат}}$ в виде:

$$e q_{\text{мол}} = U_p e q_{\text{ат}}, \quad (21.15)$$

где U_p — величина, зависящая от строения молекулы и числа несвязанных p -электронов в данной структуре.

Если для простоты рассмотреть сначала атом с одним валентным электроном, характеризующимся квантовыми числами n, l, m_l , то градиент поля в свободном атоме, создаваемый этим электроном в направлении углового момента для состояния $m_l = l$, равен:

$$e q_{\text{ат}} = e q_{n,l,m_l} = e \int |\psi_{n,l,m_l}|^2 \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \right) d\tau = -\frac{2e}{2l+3} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle. \quad (21.16)$$

Для водородоподобных функций средняя величина

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \frac{2Z^3}{n^3 a_0^3 l(l+1)(2l+1)},$$

где Z — эффективный заряд ядра; $a_0 = \frac{\hbar}{m_e c^2}$ — боровский радиус атома водорода.

Показано, что в интересующем нас случае при участии одного валентного p -электрона в химической связи, когда компонента градиента создаваемого им поля в направлении z соответствует $m = 0$ (при $l = 1$).

$$e q_p = e q_{n,1,0} = \frac{4}{3} e \langle r^{-3} \rangle. \quad (21.17)$$

Эти величины можно получить из данных по тонкой структуре оптических спектров атомов. Для некоторых изотопов они приведены в табл. 21-1.

Таблица 21.1. Атомные градиенты p -электронного поля и константы квадрупольного взаимодействия для некоторых элементов

Изотоп	Спин I	eQ , барн	Электрон	$\langle r^{-3} \rangle \cdot 10^{-24}$, см $^{-3}$	$q_p \cdot 10^{-24}$, см $^{-3}$	$e^2 q_p Q$, МГц
^{14}N	1	0,019	2 p	22,5	-18,0	-8-14
^{35}Cl	3/2	-0,082	3 p	48	-38,4	109,7
^{75}As	3/2	0,29	4 p	51	-40,8	-412
^{121}Sb	5/2	-0,33	5 p	88	-70,4	954
^{209}Bi	9/2	-0,46	6 p	166	-132,8	1500

Из таблицы видно, что величина q_p с увеличением квантового числа n уменьшается, хотя и не в строгом согласии с теорией. При расчетах $\langle r^{-3} \rangle$ и q_p по спектральным данным вводят ряд поправок, в частности, на конфигурационное взаимодействие, поляризацию внутренних оболочек и эффект экранирования. Последние два эффекта учитывают с помощью так называемого фактора Штернхаймера для свободного атома $-\gamma_\infty$ путем умножения $e^2 q_{ат} Q$ на $(1 - \gamma_\infty)$. Этот учет особенно важен для ионных кристаллов, так как в них градиент электрического поля на ядре сильно зависит от соседних ионов, а для p -электронов атома и внешних зарядов факторы Штернхаймера различны. Известные значения γ_∞ для атомов и ионов табулированы в специальной литературе.

Полный градиент электрического поля на ядре A в молекуле $e q_{\text{мол}}^A = \frac{\partial^2 U}{\partial z^2}$ может быть представлен в виде суммы одноэлектронных вкладов от всех молекулярных орбиталей (МО):

$$e q_{\text{мол}}^A = e \sum_i N_i q_i^A, \quad (21.18)$$

где N_i — заселенность i -той МО, а

$$q_i^A = \int \Psi_i^* U_{zz} \Psi_i dv, \quad (21.19)$$

где $U_{zz} = [(3 \cos^2 \theta - 1)/r_A^3]$; r_A — расстояние «элементарного» заряда $e|\Psi|^2$ до ядра A , а θ — угол, образуемый вектором \mathbf{r} с осью z .

Представляя МО Ψ_i в виде ЛКАО

$$\Psi_i = \sum_j c_j \varphi_j \quad (21.20)$$

и подставляя уравнение (21.20) в (21.19), получим выражение одноэлектронного вклада:

$$q_i^A = \sum_j \sum_k c_j c_k q^{jk}, \quad (21.21)$$

$$\text{где} \quad q^{jk} = \int \varphi_j^* U_{zz} \varphi_k dt \quad (j = k \text{ или } j \neq k). \quad (21.22)$$

Дальнейшее упрощение состоит в пренебрежении всеми интегралами вида (21.22), кроме q^{ii} (i — относится к атому A). Вклады электронов, находящихся на АО всех других атомов, кроме A , как и зарядов ядер в q_i^A , т. е. интегралы q^{ik} (k не относится к атому A), пренебрежимо малы, как и интегралы перекрытия q^{ik} с атомом A , а тем более q^{ii} (i тоже не относится к атому A), и могут не рассматриваться. Тогда вместо (21.21) запишем

$$q_i^A = \sum_j c_j^2 q^{jj}. \quad (21.23)$$

Орбитали атомного остова можно не учитывать, так как они имеют сферическую симметрию и не дают вклада в q_i^A . На практике поляризация внутренних электронных оболочек все-таки имеет место и, как указывалось, может учитываться фактором Штернхаймера. Но поправка пренебрежимо мала и при рассмотрении причин возникновения градиента поля на ядре сумма в уравнении (21.23) берется только по валентным орбиталам атома A . Более того, возможны следующие дальнейшие упрощения. Сферически симметричные s -орбитали не дают вклада в q_i^A , а вклады p -, d - и f -орбиталей относятся (если использовать водородоподобные функции) как 21 : 3 : 1. Тогда можно ограничиться рассмотрением только p -орбиталей, а сумму (21.23) представить в виде

$$q_i^A = c_x^2 q^x + c_y^2 q^y + c_z^2 q^z, \quad (21.24)$$

где

$$q^j = \int p_j U_{zz} p_j dt \quad (j = x, y, z) \quad (21.25)$$

показывает вклад электрона на p_j -орбитали в z -компоненту градиента поля на ядре, а величины c_j^2 в сущности представляют статистические веса или заселенности соответствующих p_j -орбиталей в МО данной связи.

Вводит параметр $q_r \equiv q_r^z (= q_r^x = q_r^y)$ как градиент поля, создаваемого одним несбалансированным p -электроном, величина которого определяется экспериментально. Используя этот параметр и обозначая $c_j^z \equiv n_j$ (заселенность p_j -орбитали), можно привести (21.24) к виду

$$q_r^z = \left[n_z - \frac{1}{2}(n_x + n_y) \right] q_r. \quad (21.26)$$

Согласно (21.18) x -компонента полного градиента поля на ядре A $eq_{\text{ядр}}$ получается суммированием одноэлектронных вкладов вида (21.26) по всем МО Ψ_i . Теперь можно записать в рассмотренном приближении выражения измеряемых экспериментально в спектроскопии ЯКР величин, т. е. константы квадрупольного взаимодействия e^2qQ и параметра асимметрии η :

$$e^2qQ_{\text{ядр}} = \sum_i N_i \left[n_{zi} - \frac{1}{2}(n_{xi} + n_{yi}) \right] e^2q_rQ_{\text{ат}}, \quad (21.27)$$

где сумма по i представляет множитель U'_p в уравнении (21.15) и

$$\sigma\eta = \frac{3}{2} \sum_i N_i (n_{xi} - n_{yi}), \quad (21.28)$$

$$\alpha \equiv \frac{q}{q_r} \equiv \frac{e^2q_r^zQ_{\text{ядр}}}{n^2q_rQ_{\text{ат}}} \quad (21.29)$$

Значения e^2q_rQ для некоторых элементов приведены в табл. 21.1.

Несмотря на существенные упрощения, эта теория до настоящего времени составляет основу для интерпретации данных ЯКР и во многих случаях даёт удовлетворительные результаты. Она же служит для решения таких обратных задач, как суждения об электронной структуре и характере химических связей в молекулах, степени их ионности, степени двесвязности, π -характере или степени гибридизации АО. Конечно, попытки разделить разные факторы, влияющие на градиент электрического поля на ядре в молекуле, создает известную неопределенность в интерпретации интегрального эффекта квадрупольного взаимодействия с помощью теории Таунса и Делли. Но строгой теории градиента неоднородного электрического поля на ядре в настоящее время нет.

Сами понятия об указанных выше свойствах химических связей тоже определяются весьма условно. Ионность I связывают с разностью электроотрицательностей атомов, причем разные авторы по-разному (как по-разному определяется и величина электроотрицательности χ): $I = (\chi_A - \chi_B)$ (Горди), $I = 1 - \exp\left(\frac{\chi_A - \chi_B}{2}\right)^2$ (Полинг) и т. д. По Таунсу и Дейли, например, в случае связей хлора ионность входит в линейное соотношение $e q_{\text{ном}} \approx (1 - I) e q_{\text{ат}}$ (см. ниже). Степень дwoесвязности s также выражают различным образом, например, через компоненты градиента поля $s = \frac{3}{2} \frac{\partial \chi_{\text{ат}}}{\partial \chi_{\text{ном}}}$ или связывают ее с параметром асимметрии и константами квадратурного взаимодействия: $s = \frac{3}{2} \pi \frac{c^2 q_{\text{ном}}}{\chi_{\text{ат}}^2 q_{\text{ном}}}$ и т. п. Что касается s -характера связи, то при d -гибридизованных орбиталях его оценивают по формуле $s = \frac{\cos \beta}{\cos \beta - 1}$, где β — валентные углы ($109^\circ 28'$ или 120° и т. д.). Таунс и Дейли предложили для связей атомов галогена ($\Gamma_{\text{га}} - M$) правило: «если электроотрицательность χ_M на 0,25 отличается от электроотрицательности $\chi_{\Gamma_{\text{га}}}$ связанного с M атома, то s -характер гибридизации равен 15%, в противном случае он равен нулю. Предполагается, что d -гибридизация всегда меньше 5%».

Предложена следующая формула для градиента электрического поля на ядре атома галогена в молекуле:

$$e q_{\text{ном}}^{\Gamma_{\text{га}}} = (1 - s + d \pm I - s) e q_{\text{ат}}^{\Gamma_{\text{га}}}, \quad (21.30)$$

где знак плюс перед I берется, если $\chi_{\Gamma_{\text{га}}} < \chi_M$, а знак минус, если $\chi_{\Gamma_{\text{га}}} > \chi_M$. Формулу (21.30) используют только для ковалентных связей.

21.2.4. Корреляция спектральных параметров ЯКР с другими физико-химическими характеристиками

В методе спектроскопии ЯКР, как и в других физических методах исследования, химики всегда стараются провести корреляцию получаемых данных с химической информацией и данными других методов. Данные ЯКР соотновляются, в частности, с данными ЯМР, масс-спектральными и ИК-спектрами и т. д. Найдены полезные корреляции частот ЯКР некоторых изотопов с константами ионизации pK_a карбоновых кислот, σ -параметрами Гаммета и Тафта, индексами реакционной способности и др.

Так, например, найден ряд зависимостей вида $\nu = \nu_0 + \alpha \Sigma \sigma_i$, где σ_i — постоянная Гаммета заместителей для различных замещенных

бензолов в гетероциклох. В частности, для хлорзамещенных бензола получено корреляционное соотношение:

$$\nu_{\text{C-Cl}} = (34,826 + 1,024 \sum \sigma_i) \pm 0,36 \text{ МГц} \quad (21.31)$$

(коэффициент корреляции $r = 0,96$). Точность определения σ -постоянных заместителей по уравнению (21.31) для производных хлорбензола оценивается как $\pm 0,50$ при изменении их значений в пределах нескольких единиц. Соотношение (21.31) может использоваться для орто-, мета- и пара-замещенных хлорбензола, но, как было показано, для мета-замещенных оно выполняется несколько строже, чем для пара-замещенных.

Получены аналогичные корреляционные соотношения, связывающие частоты ЯКР галогенов (Cl, Br, I) с σ_R^+ -постоянными Тафта для разных заместителей R, например, в соединениях типа $R_1R_2R_3MCl$ при $M = C, Si, Ge, Sn$. Предложены также следующие корреляции величин ρK_a карбоновых кислот для замещенных уксусной кислоты XCH_2COOH с частотой ЯКР ^{35}Cl в XCH_2Cl :

$$\rho K_a = (17,47 - 0,3930\nu_{\text{Cl}}) \pm 0,11;$$

для кислот $RCOOH$ с частотой в RCI :

$$\rho K_a = (6,82 - 0,0592\nu_{\text{Cl}}) \pm 0,04,$$

хотя эти соотношения дают заметные отклонения для таких X и R, как F, $\text{CH}_2\text{O}-$ и $\text{CH}_2\text{S}-$.

Найдены корреляции частот ЯКР с потенциалами ионизации, например, положительная линейная зависимость $\nu_{\text{C-Cl}}$ от первого потенциала ионизации четырех хлорметанов. Линейные зависимости наблюдаются также между частотами ЯКР и поларографическими потенциалами полуовал (при восстановлении, например, подбензолов, хлорнитроалканов).

Сопоставление с ИК спектрами показывает хорошую корреляцию частот некоторых валентных колебаний, например, $\nu(\text{Si}-\text{H})$ в соединениях типа $R_1R_2\text{HSiCl}$ или $\nu(\text{C}-\text{Cl})$ в алкилхлоридах RCI с частотами ЯКР ^{35}Cl . Наблюдается линейная зависимость между числом несбалансированных p-электронов, которое определяется отношением $e^2q_{\text{Methyl}}/e^2q_{\text{Cl}}$ в галогензамещенных (Cl, Br, I) метанах и константами спин-спинового взаимодействия $^1J_{\text{C-H}}$ в молекулах этих соединений.

21.3. Аппаратура и методические особенности

Существуют стационарные и импульсные методы наблюдения сигналов ЯКР в области от ~ 2 до 1000 МГц. Основные блоки простого стационарного спектрометра регенеративного типа показаны на схеме рис. 21.8. Исследуемый образец помещают в катушку колебательного контура LC с обратной связью. Частота колебаний в контуре ν может плавно меняться посредством изменения емкости C . При выполнении условия резонанса $\Delta E = h\nu$ (где ΔE — разность энергий квадрупольных уровней) происходит поглощение образцом радиочастотной энергии, что меняет активную составляющую проводимости контура LC , т. е. его добротность. Изменение напряжения на контуре детектируется и усиливается. В стационарных методах для наблюдения сигналов ЯКР применяется частотная или магнитная (зеemanовская) модуляция. Последняя существенно увеличивает отношение сигнала к шуму (приблизительно в 100 раз).

В сверхрегенеративных схемах задается прерывистый режим колебаний генератора-детектора, так что спектр частот сверхрегенеративного спектрометра содержит помимо основной частоты ν_0 ряд спутников $\nu_0 \pm n\nu$ ($n = 1, 2, 3, \dots$; ν — частота гашения). Поэтому вместо одной линии ЯКР на таком спектрометре регистрируются $(2n+1)$ сигналов, из которых только центральная соответствует частоте ЯКР, что представляет определенные неудобства, особенно в случае богатых линиями спектров ЯКР. Но в том же время эти спектрометры обеспечивают сканирование в широком частотном диапазоне, т. е. дают возможность находить и детектировать широкие полосы. Простой регенеративный спектрометр полезен при рабо-

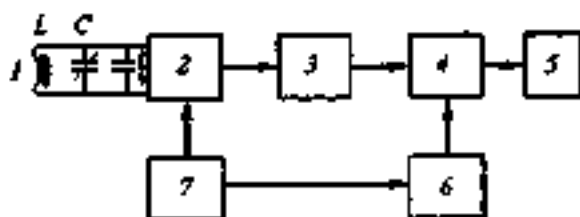


Рис. 21.8. Упрощенная блок-схема регенеративного спектрометра ЯКР: 1 — образец в индуктивной катушке колебательного контура LC ; 2 — генератор-детектор; 3 — блок усилителя; 4 — фазочувствительный детектор; 5 — самоиндукция; 6 — фазораздатчик опорного кварцевого генератора; 7 — блок модулятора

те в области низких частот (до 100 МГц). На выходе стационарных спектрометров может применяться многоканальное накопление, повышающее чувствительность этих приборов.

Недостатком стационарных методов является малая вероятность обнаружения сигнала: для многих образцов спектры ЯКР не обнаруживаются, а иногда и в принципе не могут быть обнаружены. Нередко возникают трудности с детектированием, большой длительностью эксперимента и низкой чувствительностью.

Аналогично тому, как это делается в ЯМР Фурье-спектроскопии, спектры ЯКР получают также регистрируя кривую спада свободной индукции после наложения мощных радиочастотных импульсов прямоугольной формы. Реализуемый на спектрометрах метод импульсного квадрупольного спинового эха обеспечивает большой выигрыш в чувствительности и разрешении, которое в этом случае практически определяется естественной шириной линии и не зависит от аппаратурных факторов.

Существует также возможность использования метода двойного резонанса, в котором участвует ядро с легким наблюдаемым ЯМР, связанное с квадрупольным ядром или близко к нему расположенное. В результате двойного резонанса может происходить передача энергии от системы уровней ЯМР к системе ЯКР. В итоге частоты ЯКР находят, наблюдая изменения в спектре ЯМР, что дает огромный выигрыш в чувствительности.

Метод спектроскопии ЯКР, конечно, менее широко распространен в химических лабораториях, чем многие другие физические методы. Это отчасти связано со сложностью и малой доступностью аппаратуры и жесткими условиями проведения эксперимента (низкие температуры, термостатирование и т. д.), а также с ограниченностью объектов (определенный круг ядер, кристаллические образцы, причем лучше монокристаллы, чем порошки). Масса образцов, необходимая для исследования, сравнительно велика и составляет от десятых долей до нескольких граммов, иногда до десятков граммов. Но хотя и круг решаемых этим методом проблем тоже сравнительно неширок, многие получаемые с его помощью данные бывают уникальны, и в целом спектроскопия ЯКР является очень ценным методом в химических исследованиях.

Мессбауэровская спектроскопия

22.1. Общая характеристика и теоретические основы метода

Метод мессбауэровской спектроскопии, называемой иногда спектроскопией ядерного гамма-резонанса (ЯГР), основан на изучении поглощения γ -излучения какого-то ядра-источника ядром того же изотопа, находящимся в исследуемом образце. Возможность такого поглощения, т. е. γ -резонанса, зависит не только от разности энергий возбужденного и основного состояний ядер. Условия резонанса соблюдаются только тогда, когда устранен также эффект отдачи ядер при испускании и поглощении γ -квантов, а также скомпенсирован каким-то образом эффект Доплера. Метод получил свое развитие именно с того момента, когда это было понято, а еще раньше экспериментально был найден простой и едва ли не единственный возможный путь ликвидации потери на отдачу.

Применение метода в химии базируется на зависимости энергии ядерных переходов или разности энергий ядерных состояний, между которыми происходит переход, от химического окружения ядра, т. е. взаимодействий ядра с этим окружением. Связанные с этим различия в энергиях переходов чрезвычайно малы (на десять порядков меньше) по сравнению с энергиями самих γ -квантов (переходов), имеющих порядок $\sim 10^4$ – 10^6 эВ, что соответствует области частот 10^{12} – 10^{13} МГц (10^7 – 10^8 см $^{-1}$).

Однако разрешающая способность метода достаточно велика, чтобы его можно было успешно использовать в структурных химических исследованиях. Этому способствует высокая монохроматичность излучения: естественная ширина линии $\Gamma_\gamma = \Delta E_\gamma$ (ширина на полувысоте пика) обычно лежит в пределах 10^{-10} – 10^{-13} от значения энергии γ -лучей.

Эффект Мессбауэра получен для нескольких десятков элементов, но далеко не для всех из них эффект находит применение в химии. Данные о наиболее широко используемых изотопах приведены в табл. 22.1.

Таблица 22.1. Характеристики* некоторых ядер, используемых в мессбауэровской спектроскопии

Изотоп	I_p	I_c	α , %	$t_{1/2}$, мс	E_γ , кэВ	Γ_γ , им · с ⁻¹	σ_0 , 10 ⁻¹⁸ см ²	Знак $\Delta R/R$
⁵⁷ Fe	1/2	3/2	2,17	99,3	14,412	0,192	2,57	-
¹¹⁹ Sn	1/2	3/2	8,58	18,3	23,875	0,626	1,40	+
¹²¹ Sb	5/2	7/2	57,25	3,5	37,150	2,100	0,21	+
¹²⁵ Te	1/2	3/2	6,99	1,535	35,480	5,020	0,28	+
¹²⁹ I	7/2	5/2	—	16,8	27,720	0,590	0,38	+
¹²⁹ Xe	1/2	3/2	26,44	1,01	39,580	6,850	0,24	+
¹⁹⁷ Au	3/2	1/2	100	1,802	77,340	1,870	0,041	+

* I_p , I_c — ядерные спины основного (p) и возбужденного (c) состояний; α — природное содержание, $t_{1/2}$ — период полураспада, E_γ — энергия γ -излучения; Γ_γ — естественная ширина линии; σ_0 — сечение поглощения; ΔR и R — объясняются в тексте

Имеется ряд определенных условий, которые должны выполняться, чтобы наблюдался эффект Мессбауэра, и не у всех элементов они выполняются, хотя возбужденные состояния ядра элемента могут быть известны. Прежде чем перейти к этим условиям, рассмотрим само явление ЯГР.

Для простоты возьмем сначала систему из свободных атомов в газовой фазе. Ядра этих атомов могут быть в основном и возбужденном состояниях, т. е. на соответствующих уровнях энергии E_p и E_c . Разность этих энергий равна энергии перехода ядра $\Delta E = E_c - E_p = E_T$, который может происходить с испусканием или поглощением γ -кванта, причем в первом случае ядро перейдет в основное, а во втором — в возбужденное состояние. Энергия γ -кванта E_γ , приблизительно равная энергии перехода, настолько велика, что в отличие от более длинноволнового излучения, например УФ, видимого или ИК, при обычных атомных и молекулярных массах существенное значение приобретает отдача, т. е. ее скоростью v и энергией E_D пренебречь уже нельзя.

Без потери общности можно рассмотреть одномерную полуклассическую задачу, поскольку, как показано на схеме (рис. 22.1), излучение γ -кванта ядром источника (радиоактивного изотопа) и отдача этого ядра происходят в противоположных направлениях, а направление движения γ -кванта и отдачи ядра, способного его поглотить, совпадают. В момент испускания γ -кванта энергия ядра радиоак-

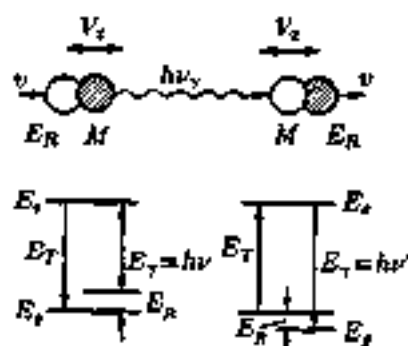


Рис. 22.1. Схема взаимодействия ядра в возбужденном и основном состоянии с γ -квантом (свободные атомы)

тивного изотопа сверх энергии покоя в основном состоянии составляет $E_T + \frac{1}{2}MV_x^2$, где M — масса ядра, V_x — скорость его теплового движения. После испускания ядром системы из γ -кванта и ядра в основном состоянии с добавкой к его скорости движения скорости отдачи v , так что энергия этой системы равна $E_T + \frac{1}{2}M(V_x + v)^2$. По закону сохранения энергии

$$E_T + \frac{1}{2}MV_x^2 = E_T + \frac{1}{2}M(V_x + v)^2 = E_T + \frac{1}{2}MV_x^2 + MvV_x + \frac{1}{2}Mv^2, \quad (22.1)$$

отсюда следует, что энергия перехода и энергия γ -кванта различаются на величину

$$E_T - E_\gamma = \frac{1}{2}Mv^2 + MvV_x = E_R + E_D. \quad (22.2)$$

Первое слагаемое — это энергия отдачи E_R , а второе, связанное со скоростью поступательного движения V_x , — энергия эффекта Доплера E_D . За счет последнего эффекта происходит уширение полосы γ -излучения. В общем случае E_γ зависит от направления движения ядра и того, как оно соотносится с направлением движения γ -кванта. Кривая распределения испускаемых γ -квантов по энергиям

$$E_\gamma = E_T - E_R - E_D \quad (22.3)$$

показана на рис. 22.2, а слева.

Удобно далее перейти к обычным сопоставленным характеристикам излучения и ядер. Энергию γ -кванта можно выразить, как

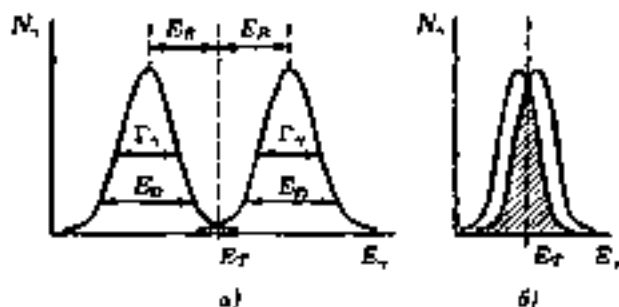


Рис. 22.2. Распределение испускаемых и поглощаемых γ -квантов по энергии:

a — для свободных атомов; *b* — для ядер в кристаллической решетке при низких температурах

$E_\gamma = p_\gamma c$, где p_γ — импульс кванта; c — скорость света. Импульс ядра p при отдаче равен, но противоположен по знаку импульсу γ -кванта, т. е. $p = -p_\gamma = -E_\gamma/c$. Энергию отдачи ядра из уравнения (22.2) можно выразить через импульс ядра следующим образом:

$E_R = \frac{1}{2} M v^2 = \frac{(M v)^2}{2M} = \frac{p^2}{2M}$, а следовательно,

$$E_R = E_\gamma^2 / (2Mc^2). \quad (22.4)$$

Учитывая приближенное равенство для энергии теплового движения: $\frac{1}{2} M V_x^2 \approx kT$ (k — постоянная Больцмана), можно записать $V_x = (2kT/M)^{1/2}$, а подставляя эту величину в выражение для энергии Доплера, получим: $E_D = M v V_x = (2M v^2 kT)^{1/2} = 2(E_R kT)^{1/2}$. Используя уравнение (22.4), окончательно пишем

$$E_D = E_\gamma (2kT/Mc^2)^{1/2}. \quad (22.5)$$

В γ -резонансной спектроскопии ядра источника и образца одинаковы и различаются только энергетическим состоянием. Чтобы ядро, совершающее тепловое движение и находящееся в основном состоянии, могло поглотить γ -квант, испущенный источником, и перейти в возбужденное состояние, претерпев отдачу, энергия кванта должна быть равна

$$E_\gamma = E_T + E_R + E_D. \quad (22.6)$$

Кривая распределения таких квантов, показанная на рис. 22.2, а справа, симметрична по отношению к кривой распределения испущенных γ -квантов с энергиями (22.3), так как энергии отдачи и эффекта Доплера одинаковы по абсолютной величине. Как видно, область перекрывания площадей, ограниченных двумя кривыми (заштрихованная часть на рис. 22.2), очень мала. Это значит, что мала вероятность γ -резонанса для свободно движущихся в газовой или жидкой фазах атомов или молекул, т. е. мала вероятность того, что испущенный возбужденным ядром γ -квант будет поглощен ядром, находящимся в основном состоянии. Главной причиной несовпадения энергии испущенного γ -кванта и энергии, которая необходима, для того чтобы γ -квант мог быть поглощен, является несовпадение по знаку больших энергий отдачи E_D .

Открытие Мессбауэра заключалось именно в решении проблемы, связанной с энергией отдачи. Как следует из уравнения (22.4), E_D можно уменьшить, сильно увеличив массу M . Если, например, ядро-излучатель и ядро-поглотитель фиксированы в жесткой кристаллической решетке, то энергия отдачи может передаваться решетке только в определенных количествах, так как колебания решетки квантованы. Если E_D меньше колебательных квантов, то эффективной массой M в выражении (22.4) становится вся масса кристалла, т. е. энергия отдачи пренебрежимо мала. На практике оказывается, что возбуждение колебаний решетки кристалла при поглощении γ -квантов все-таки возможно, так что совсем пренебречь величиной E_D нельзя.

Доплеровское уширение уменьшается, как следует из уравнения (22.5), в результате увеличения эффективности массы, повышения температуры и уменьшения кинетической энергии как излучателя, так и поглотителя. Происходит сближение и сужение кривых распределения γ -квантов по энергиям, как показано на рис. 22.2, б, и перекрывание их увеличивается. Часть всего излучения при $E_\gamma \approx E_\gamma$, которая поглощается и определяет интенсивность мессбауэровского спектра, зависит от температуры и подвижности частиц в твердом теле.

Теперь можно перечислить условия, необходимые для наблюдения эффекта Мессбауэра.

Во-первых, должен происходить процесс релаксации возбужденных ядер с испусканием γ -излучения и в нем должна участвовать достаточная часть ядер, так как возможны и другие релаксационные процессы, например, с эмиссией электронов.

Во-вторых, значения энергии γ -квантов должны лежать в пределах $10 < E_\gamma < 150$ кэВ, т. е. и энергия ядерного перехода должна быть соответственно велика, но энергия отдачи не должна превышать колебательных квантов решетки.

В-третьих, период полураспада мессбауэровского возбужденного ядра должен лежать в пределах $1 < t_{1/2} < 100$ нс, т. е. время жизни состояния (мессбауэровского уровня) должно быть достаточно большим, чтобы принцип неопределенности не мог сильно сказываться на измерении E_γ , но и достаточно малым, чтобы получались достаточно интенсивные и широкие линии, так как очень узкие линии трудно или даже невозможно наблюдать.

В-четвертых, у излучателя (мессбауэровского возбужденного ядра) должен быть долгоживущий предшественник — материнский радиоактивный изотоп, достаточно удобный в обращении. Распад этого изотопа должен проходить через стадию образования мессбауэровского уровня.

Наконец, основное состояние изотопа должно быть устойчиво, а сечение поглощения должно быть достаточно велико. Необходимо или достаточное природное содержание этого изотопа, или возможность легко проводить обогащение.

На рис. 22.3, а в качестве примера представлена схема широко используемого в мессбауэровской спектроскопии распада радиоактивного материнского изотопа ^{57}Co с образованием при захвате электронов возбужденных состояний изотопа $^{57}\text{Fe}^*$ и переходом ядер в основное состояние ^{57}Fe . Изотоп ^{57}Co доступен (получают в циклотроне) и удовлетворяет как материнский изотоп четвертому условию. Из верхнего возбужденного состояния $^{57}\text{Fe}^*$ меньшая часть ядер (9%) непосредственно переходят в основное состояние ^{57}Fe с испусканием γ -квантов высокой энергии, а большая часть (91%) — в более низкое возбужденное состояние (мессбауэровский уровень), удовлетворяющее третьему условию; из этого состояния и осуществляется мессбауэровский переход. Изотоп ^{57}Fe в основном состоянии удовлетворяет последнему условию, и хотя его природное содержание всего около 2%, этого достаточно. Именно такое ядро и является партнером мессбауэровского возбужденного ядра, т. е. поглощает испущенный им γ -квант, переходя при акте ЯГР в возбужденное состояние.

На рис. 22.3, б в качестве другого примера представлен распад радиоактивного слюда с образованием промежуточного мессбау-

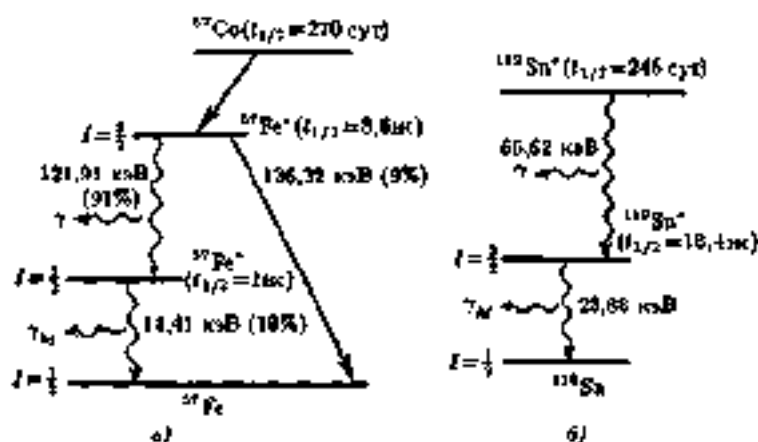


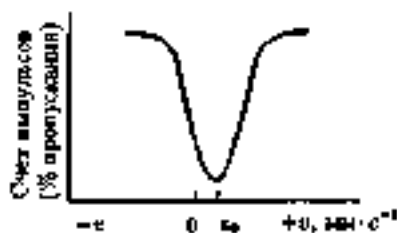
Рис. 22.3. Схемы радиоактивного распада с образованием мессбауэровских атомов ^{57}Fe (а) и ^{119}Sb (б)

эровского уровня, удовлетворяющего необходимым требованиям. Аналогичные явления наблюдаются и для многих других элементов с порядковыми номерами от 25 до 96 (см., например, табл. 22.1), имеющих подходящие изотопы в соответствии с указанными условиями. Энергии ядерных переходов более легких элементов слишком высоки.

Для химии эффект Мессбауэра, как уже отмечалось, важен тем, что энергия ядерного перехода E_T , а значит, и энергия испускаемого или поглощаемого γ -кванта E_γ зависят не только от самого ядра (изотопа элемента), но и от других факторов. Это прежде всего электронное окружение ядра, а также внутренние и внешние электрические и магнитные поля. В качестве источника γ -излучения и его поглотителя в мессбауэровской спектроскопии используются разные вещества. Таким образом, ядра одного и того же изотопа в источнике и поглощающем веществе находятся в разном окружении, т. е. $E_{T(\text{ист})} \neq E_{T(\text{пол})}$, а энергия испускаемого γ -кванта $E_{\gamma(\text{ист})}$ такова, что он не может быть поглощен ядром поглотителя, $E_{\gamma(\text{ист})} \neq E_{\gamma(\text{пол})}$ и явление ЯГР не происходит.

Настройка источника монохроматического γ -излучения для получения мессбауэровских спектров может достигаться за счет эффекта Доплера. Дело в том, что $E_{T(\text{ист})}$ включает как составляющую энергию этого эффекта (см. выше зависимость E_γ от E_D

Рис. 22.4. Вид кривой зависимости поглощения γ -квантов от скорости движения источника относительно поглощающего вещества



и от скорости движения ядра), и ее можно в некотором интервале варьировать, двигая с какой-то скоростью в источнике относительно поглощающего вещества. Это движение модулирует частоту γ -квантов и, когда энергия фотона $E_\gamma = h\nu'$ становится равной $E_{\gamma(\text{полн})}$, он поглощается ядром поглотителя, т. е. имеет место ЯГР. Чем больше скорость движения источника в направлении поглотителя ($+v$), тем больше E_γ . Наблюдаемые в мессбауэровской спектроскопии разности энергии $\Delta E_\gamma = |E_{\gamma(\text{ист})} - E_{\gamma(\text{полн})}|$ соответствуют относительным скоростям движения порядка миллиметра в секунду, которые легко осуществляются и точно измеряются.

Таким образом, мессбауэровский спектр регистрируется, как показывая на рис. 22.4 кривая зависимости интенсивности поглощения γ -излучения от скорости движения источника относительно поглощающего вещества, которая фактически эквивалентна зависимости от энергии или частоты γ -квантов. Значение скорости движения источника, соответствующее максимуму поглощения γ -квантов неподвижным поглотителем (минимум прохождения), обозначают v_0 . Необычные для других спектроскопических методов (УФ, ИК, ЯМР и др.) единицы измерения можно всегда сопоставить с привычной энергетической или частотной шкалой. Так, например, при $E_{\gamma(\text{ист})} = 14,41$ кэВ (^{57}Fe) изменение скорости движения источника $v_{\text{ист}}$ на 1 мм \cdot с $^{-1}$ изменяет E_γ на $4,8 \cdot 10^{-8}$ эВ (или частоту ν_γ на ~ 20 МГц).

Чаще всего в мессбауэровской спектроскопии в качестве источника γ -излучения (излучатель) используется какое-либо стандартное вещество, а поглощающим γ -кванты веществом является исследуемый образец. Иногда, наоборот, изучаемое вещество содержит возбужденные ядра, а стандартом является поглотитель γ -квантов, а не излучатель (например, в некоторых системах галоген — ксенон), но если не делается специальных оговоров, то имеется в виду первый вариант.

22.2. Параметры мессбауэровских спектров

Наибольшее влияние на изменение энергии $E_{\gamma(\text{ядр})}$ по сравнению с $E_{\gamma(\text{акт})}$ оказывают три главных типа взаимодействия ядра с его химическим окружением в образце:

- 1) кулоновские взаимодействия ядра с электронами;
- 2) квадрупольное взаимодействие с градиентом электрического поля на ядре (для ядер со спином $I > 1/2$);
- 3) магнитные взаимодействия.

22.2.1. Изомерный (химический) сдвиг

Изменение энергии ядерного перехода, т. е. энергии поглощаемого образцом γ -кванта по сравнению с испускаемым:

$$\delta = E_{\gamma(\text{ядр})} - E_{\gamma(\text{акт})}. \quad (22.7)$$

Связанное с различием электронного окружения ядер в образце и источнике, называется *изомерным* или *химическим сдвигом* и измеряется как значение скорости ($\text{мм} \cdot \text{с}^{-1}$) движения источника, при которой наблюдается максимум поглощения γ -квантов (если сигнал синглетный). При экспериментальном определении δ по центру сигнала используется термин *центральной обочины*, а изомерный (химический) сдвиг отличается от него поправкой на небольшой доплеровский вклад от теплого движения мессбауэровских ядер (рис. 22.5).

Электроны, взаимодействуя с ядром, влияют на относительное расположение основного и возбужденного состояний ядра. Энергия этого электростатического взаимодействия зависит как от электронной плотности на ядре, характеризуемой квадратом модуля электронной волновой функции $|\Psi(0)|^2$, так и плотности ядерного заряда $\rho(r)$. Используя выражение этой энергии при перекрывании объема ядра электронным облаком:

$$E = \frac{2}{3} \pi e |\Psi(0)|^2 \int \rho(r) r^2 dr$$

для возбужденного и основного состояний ядра (и умножан на eZ , где e — единичный заряд; Z — порядковый номер элемента), можно

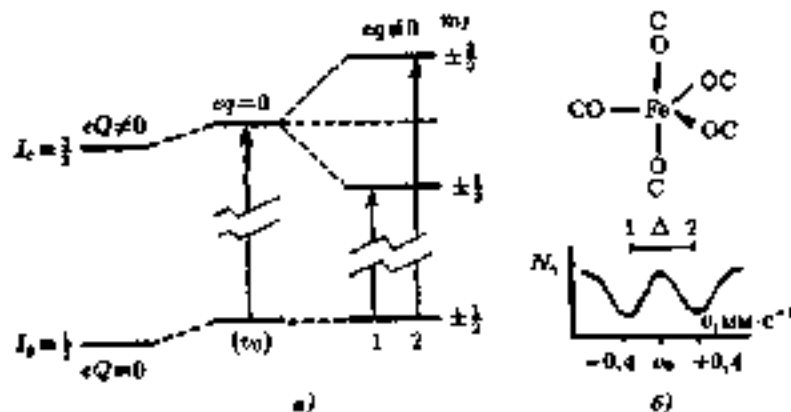


Рис. 22.5. Схема энергетических уровней и переходов для ядра ^{57}Fe при отсутствии и наличии градиента электрического поля на ядре (а), вид спектра $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с квадратным расщеплением (б)

получить следующие выражения для изомерного сдвига:

$$\delta = E_{T(\text{обр})} - E_{T(\text{вср})} = \frac{2}{3} \pi e^2 Z \{ \langle r^{-2} \rangle_0 - \langle r^{-2} \rangle_1 \} \{ |\Psi(0)|_{\text{обр}}^2 - |\Psi(0)|_{\text{вср}}^2 \}, \quad (22.8)$$

где $\langle r^{-2} \rangle = (\int \rho(r) r^{-2} dv) / \int \rho(r) dv$ — квадрат эффективного радиуса ядерного заряда.

В более приближенном рассмотрении выражение (22.8) упрощают, считая, что играют роль прежде всего s -электроны (только s -электронная функция на ядре $\Psi_s(0) \neq 0$, а другие орбитали лишь несколько вносят на s -электронную плотность на ядре за счет эффектов экранирования). Принимая, что ядра сферические, для эффективного радиуса ядра в основном состоянии вводят обозначение R , а разность радиусов ядер в возбужденном и основном состояниях обозначают ΔR . Тогда получают

$$\delta = (4\pi/5)(e^2 Z R^3)(\Delta R/R) \{ |\Psi_s(0)|_{\text{обр}}^2 - |\Psi_s(0)|_{\text{вср}}^2 \}. \quad (22.9)$$

Формулу (22.9) можно перевести в СИ, используя электрическую постоянную ϵ_0 .

Изомерный сдвиг δ может быть как положительным, так и отрицательным в зависимости от знака $\Delta R/R$. Если эффективные раз-

меры (радиус) возбужденного ядра больше, чем ядра в основном состоянии, т. е. плотность ядерного заряда $\rho_e < \rho_g$, а $\Delta R/R > 0$, то при увеличении s -электронной плотности на ядре в образце по сравнению с источником, согласно уравнению (22.9), будет наблюдаться положительный сдвиг $(+\delta)$. Обратное, при $\rho_e > \rho_g$ и $\Delta R/R < 0$ изомерный сдвиг отрицателен $(-\delta)$ при увеличении s -электронной плотности на ядре в образце. Так, для изотопа ^{57}Fe $\Delta R/R < 0$ и изомерный сдвиг при увеличении s -электронной плотности отрицателен, а для других, приведенных в табл. 22.1 элементов, $\Delta R/R > 0$ и при росте s -электронной плотности на ядре изомерный сдвиг будет положительным.

При экспериментальном измерении изомерных химических сдвигов и их применений всегда важно, какой используется стандарт. Так, например, для исследования мессбауэровских спектров на ^{57}Fe официальным стандартом является соединение этого изотопа $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{NO}]$, а теперь обычно используют металлическое железо. Для ^{110}Sn общепринятым стандартом является обычно SnO_2 и т. д.

Некоторые применения изомерных сдвигов в химических исследованиях будут рассмотрены ниже.

22.2.2. Квадрупольное расщепление

В результате электрического квадрупольного взаимодействия (см. гл. 21) в мессбауэровском спектре возникает тонкая мультиплетная структура сигналов, которая зависит от спинов ядер в основном и возбужденном состояниях и от градиента электрического поля на ядрах. Ядро, совершающее мессбауэровский переход, может в одном из состояний или часто в обоих состояниях обладать спином $I > \frac{1}{2}$, а значит, и квадрупольным моментом eQ . Если при этом имеется также градиент электрического поля, создаваемого окружением на квадрупольном ядре ($eq \neq 0$), то ядерные уровни энергии расщепляются на несколько подуровней. Характер и величина расщепления зависят от константы квадрупольного взаимодействия e^2qQ , а при отсутствии осевой симметрии электрического поля также и от параметра асимметрии η .

На рис. 22.5, а показана схема энергетических уровней для ядра ^{57}Fe , имеющего в основном состоянии спин $I_g = \frac{1}{2}$, $eQ = 0$, а в возбужденном состоянии спин $I_e = \frac{3}{2}$, $eQ \neq 0$. При сферической симметрии электрического поля $eq = 0$ и никакого расщепления

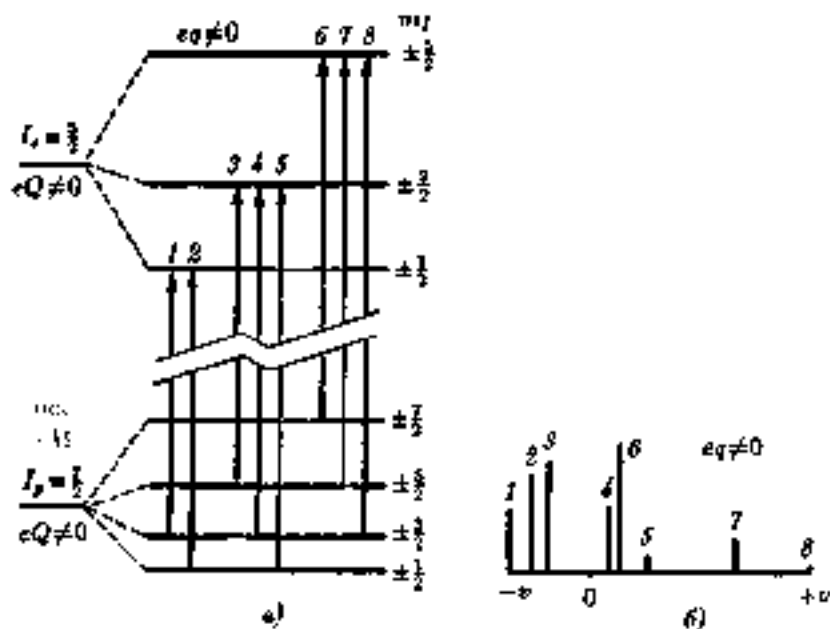


Рис. 22.6. Схема энергетических уровней и переходов для изотопа ^{129}I при наличии градиента электрического поля на ядре (а) и качественный вид спектра (б)

верхнего уровня не будет, например, в правильных тетраэдрических или октаэдрических структурах. При наличии градиента поля $e\sigma \neq 0$ верхний уровень расщепляется на два подуровня в зависимости от квантового числа $|m_I|$, например, при осевой симметрии поля в тригонально-бипирамидальной структуре соединения $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Правило отбора для мессбауэровских переходов $\Delta m_I = 0, \pm 1$, и синглетная при $e\sigma = 0$ линия расщепляется на дублет (рис. 22.5, б). При этом центровой сдвиг δ определяют по центру дублета (ν_0). Расстояние между компонентами Δ (см^{-1}) называют квадрупольным расщеплением. При осевой симметрии поля $\Delta = e^2qQ/2$ (см. гл. 21). В общем случае из картины квадрупольного расщепления получают информацию, аналогичную извлекаемой из спектров ЯКР, т. е. определяют e^2qQ (МГц) и η , хотя, конечно, по одному только Δ все данные о тензоре градиента электрического поля получить нельзя. Необходимо бывает проводить исследования во внешнем магнит-

ном поле и с монокристаллическими образцами. Само значение Δ часто, однако, также бывает полезным при решении некоторых химических проблем (см. ниже).

Когда ядро в обоих состояниях имеет квадрупольный момент $eQ \neq 0$, картина расщепления в мессбауэровском спектре становится сложнее, но и более информативной, как это иллюстрирует, например, рис. 22.5, на котором показана схема переходов и качественный вид мессбауэровского спектра для изотопа ^{129}I .

22.2.3. Сверхтонкая структура магнитных взаимодействий

Если на ядро со спином $I \neq 0$ действует магнитное поле, то происходит зеемановское расщепление ядерных уровней энергии на $2I + 1$ компонентов, что подробно рассмотрено в гл. 18. В мессбауэровском переходе участвуют два состояния ядра, характеризующиеся спинами I_1 и I_2 , от которых зависит расщепление уровней энергии E_1 и E_2 на соответствующее число компонентов. Ядерные переходы между зеемановскими подуровнями основного и возбужденного состояний подчиняются правилам отбора $\Delta m_I = 0, \pm 1$, и в результате этих переходов наблюдается сверхтонкая структура (СТС) мессбауэровского спектра. Для четкого ее наблюдения требуются достаточно сильные поля с индукцией $B > 1 \text{ Т}$.

Магнитное поле на ядре может создаваться как внешними источниками, так и магнитными моментами атомов в самом образце. Последнее относится прежде всего к ферромагнитным и антиферромагнитным веществам. Для парамагнитных веществ из-за быстрой релаксации электронных спинов СТС мессбауэровских спектров наблюдать труднее, обычно это оказывается возможным только при очень низких температурах.

Соотношение интенсивностей линий зеемановского спектра зависит от угла θ между направлением пучка γ -излучения и направлением магнитного поля. На рис. 22.7, а представлена схема зеемановских подуровней двух состояний ядра ^{119}Sn и переходов между ними. б на рис. 22.7, б — вид спектра в отсутствие градиента электрического поля на ядре ($eQ = 0$) и квадрупольного расщепления Δ , когда направления магнитного поля и пучка γ -излучения совпадают. Компоненты наблюдаемого спектра расположены симметрично относительно центрового сдвига δ , т. е. скорости v_0 соответствующей синглетной линии в отсутствие магнитного поля. Интенсив-

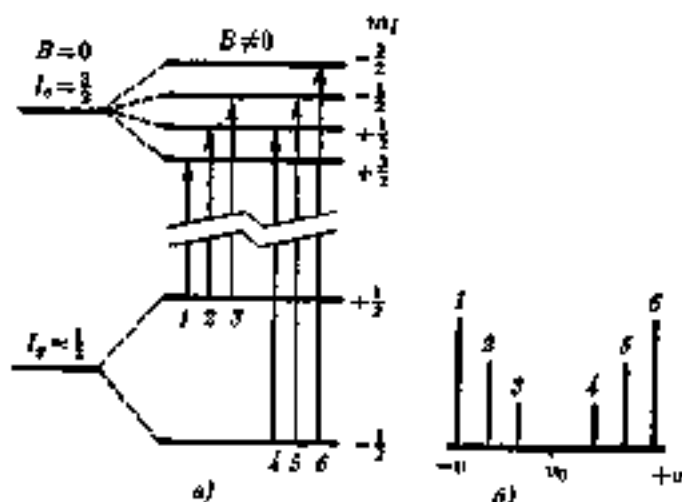


Рис. 22.7. Схема энергетических уровней и переходов для ядра ^{119}Sn в магнитном поле (а) и вид сверхтонкой магнитной структуры мессбауэровского спектра (б)

ность компонентов секстет в случае магнитного поликристаллического образца соотносится как 3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3.

Интерпретация мессбауэровских спектров при одновременном квадрупольном и магнитном сверхтонких взаимодействиях весьма сложна. Как и в спектроскопии ЯКР (см. гл. 21), для облегчения интерпретации иногда используют внешнее магнитное поле, с помощью которого можно бывает определить как направление градиента электрического поля на ядре eQ , так и параметр асимметрии η .

22.3. Применение в химии

22.3.1. Эмпирические корреляции и структурные исследования

Из сведений об изомерном сдвиге с очевидностью следует, что возможна его корреляция со степенью окисления атома элемента в молекуле исследуемого вещества. Рассмотрим это на примере изотопа ^{119}Sn . Электронная конфигурация нейтрального атома (валентной оболочки) $5s^25p^2$. Ион Sn^{2+} формально имеет конфигурацию $5s^2$, а изомерный сдвиг для него ($\Delta R/R > 0$) будет положительным ($+v$)

Таблица 22.2. Измеренные сдвиги ^{119}Sn в некоторых соединениях олова относительно SnO_2 тип стандарта

Соединение	δ , мм·с $^{-1}$	Соединение	δ , мм·с $^{-1}$	Соединение	δ , мм·с $^{-1}$
SnF_4	-0,47	$\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$	1,21	SnF_2	3,20
SnCl_4	0,86	$\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	1,22	SnCl_2	4,07
SnBr_4	1,15	SnO	2,71	SnBr_2	3,93
SnI_4	1,55	SnS	3,16	SnI_2	3,85
SnH_4	1,27	SnSO_4	3,90		

относительно $\text{Sn}(\text{sp})$, так как s -электронная плотность на ядре увеличилась из-за отсутствия эффекта экранирования $5s$ -электронов. Однако у иона Sn^{4+} удалются и $5s$ -электроны, что приводит к уменьшению s -электронной плотности на ядре и отрицательному ($-v$) изомерному сдвигу. Некоторые данные о изомерных сдвигах ^{119}Sn приведены в табл. 22.2.

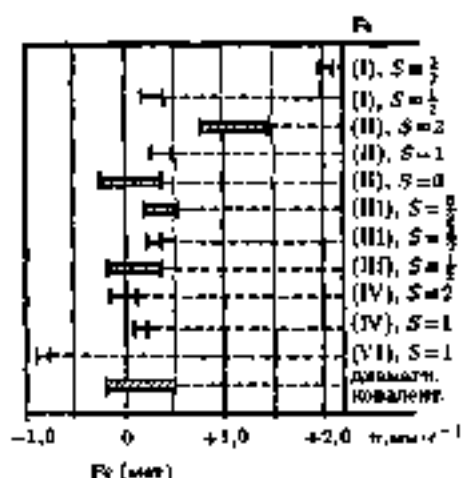
Считается, что в органических соединениях изомерный сдвиг относительно SnO_2 меньше $2 \text{ мм}\cdot\text{с}^{-1}$ указывает на четырехвалентное состояние олова, а $\delta > 2,5 \text{ мм}\cdot\text{с}^{-1}$ также четко свидетельствует о двухвалентном состоянии. Эмпирически опенены так называемые парциальные изомерные (центровые) сдвиги δ_i для различных заместителей в соединениях четырехвалентного олова, так что полный сдвиг δ для SnWXYZ можно оценивать как сумму парциальных сдвигов $\delta_W, \delta_X, \delta_Y, \delta_Z$.

На рис. 22.8 приведена корреляционная схема, которая дает представление об интервалах изомерных сдвигов ^{57}Fe для соединений железа. Степень окисления железа может меняться от 0 до 6, и охарактеризовать ее по изомерному сдвигу ^{57}Fe не так просто. Изменение заселенности электронами d -орбиталей влияет на s -электронную плотность в меньшей степени, чем заселенные p -орбитали. Но все-таки по известным сдвигам для железа, хотя интервалы их, как видно из рис. 22.8, перекрываются, делаются важные заключения.

Железо входит составной частью во многие биосистемы, в частности гемоглобин и системы небелковой природы (например, содержащиеся в микроорганизмах). В химии жизненных процессов существенную роль играют окислительно-восстановительные реакции порфириновых комплексов железа, которое может в них находиться в состояниях Fe(II) и Fe(III) . В этих реакциях участвуют как

Рис. 22.8. Корреляционная диаграмма интервалов изомерных сдвигов ^{57}Fe для соединений железа в различных валентных состояниях (в скобках) относительно металлического железа:

S — суммарная электронная спин. Для наиболее типичных состояний железа дана штриховка



электроны лигандов (их p -орбиталей), так и железа, а его степень окисления можно определять, применяя мессбауэровскую спектроскопию.

Для некоторых элементов эмпирические корреляции сдвигов представляют проблему и весьма условны. Так, например, у ^{197}Au интервалы сдвигов настолько перекрываются, что степени окисления элемента определить не представляется возможным.

В более благоприятных случаях экспериментальные данные по изомерным сдвигам могут служить основой для квантово-химических расчетов распределения электронной плотности, заполнения орбиталей и т. п.

Если в мессбауэровском спектре наблюдается квадратное расщепление, свидетельствующее о наличии градиента электрического поля на квадратном ядре, то это исключает высокую (тетраэдрическую, октаэдрическую) симметрию окружения ядра. В частности, по квадратному расщеплению было установлено, что соединения $(\text{SnF}_4)_x$ в твердом состоянии не имеют тетраэдрической симметрии, а полимерно:



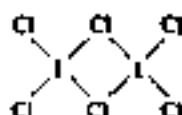
Таблица 22-3. Параметры мессбауэровских спектров галогенидов ^{129}I

Молекула	δ , мм · с $^{-1}$	q^2Q , МГц
I_2Cl_6	$3,50 \pm 0,10$	$+3060 \pm 10$
$\text{I}_2\text{Br}_2\text{Cl}_4$	(1) $2,82 \pm 0,02$	$+2916 \pm 10$
	(2) $3,48 \pm 0,02$	$+3040 \pm 10$

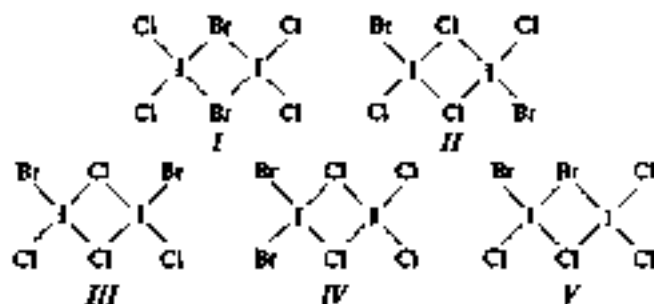
Интересным является вопрос о так называемой стереохимической активности неподеленных электронных пар, которая помогает выленять мессбауэровская спектроскопия. Если в случае легких элементов свободная пара всегда играет роль в определении стереохимической конфигурации, то у тяжелых элементов это не очевидно. В мессбауэровском спектре ионов TeX_6^{2-} ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), например, не наблюдается квадрупольного расщепления, т. е. они имеют строение правильного октаэдра. Такой же вывод следует из данных рентгеноструктурного анализа и колебательной спектроскопии. Видно, электронная пара занимает $5s$ -орбиталь и поэтому не является стереохимически активной. В то же время, у иона IF_6^- и молекулы XeF_6 неподеленная пара стереохимически активна, так что они имеют структуру искаженного октаэдра, и наблюдается квадрупольное расщепление.

Иногда асимметрия октаэдрических и других комплексов, например при замещении, не приводит к достаточно сильному градиенту электрического поля на ядре центрального атома, чтобы можно было наблюдать заметное квадрупольное расщепление. Поэтому интерпретация мессбауэровских спектров должна проводиться с осторожностью. Как уже отмечалось, помощь в интерпретации может применение внешнего магнитного поля, например, при изучении комплексов железа со смешанной валентностью $[\text{Fe}(\text{II})$ и $\text{Fe}(\text{III})]$.

Рассмотрим пример определения структуры соединения $\text{I}_2\text{Br}_2\text{Cl}_4$ по мессбауэровскому спектру ^{129}I при известном спектре (табл. 22-3) и строении I_2Cl_6 как плоской симметричной молекулы с двумя мостиковыми и четырьмя концевыми атомами Cl:



По аналогии можно предположить следующие пять плоских структур:



В отличие от одного мультиплета в спектре I_2Cl_6 (см. табл. 22.3) наблюдаются два мультиплета одинаковой интенсивности, т. е. атомы I в молекуле неэквивалентны. Это сразу же исключает структуры I, II и III, в которых атомы I находятся в одинаковом окружении (в соответствии с симметрией структуры), т. е. эквивалентны. Параметры одного из наблюдаемых мультиплетов (2) (см. табл. 22.3) близки к параметрам мультиплета для I_2Cl_4 , т. е. один из атомов I в $I_2Br_2Cl_4$ имеет аналогичное с атомами I в I_2Cl_6 окружение: два концевых и два мостиковых атома Cl. Отсюда следует однозначный вывод, что молекула $I_2Br_2Cl_4$ имеет структуру IV.

22.3.2. Динамические эффекты

Как всякий физический метод, мессбауэровская спектроскопия имеет свое характеристическое время. Если изучаемое соединение само меняется во времени и происходят, например, обменные процессы или переходы одной формы соединения в другую, то при этом могут, естественно, меняться как изомерный сдвиг, так и градиент электрического поля на ядре (квадрупольное расщепление) и внутренние магнитные поля. Поэтому важно, как соотносятся времена жизни разных форм образца (частота их перехода) и характеристическое время метода. Разность частот мессбауэровских переходов источника и образца имеет порядок 10^6 с^{-1} (порядок величины частотной характеристики изомерного сдвига см. выше). Для того чтобы можно было наблюдать отдельные сигналы и измерять изомерные сдвиги для двух переходящих одна в другую форм образ-

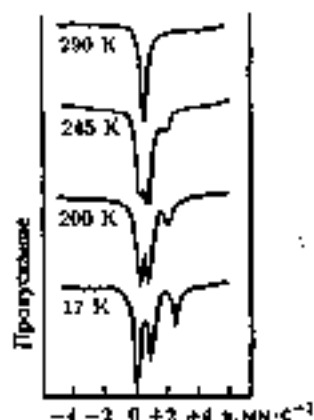


Рис. 22.9. Температурная зависимость мессбауэровского спектра ^{67}Fe в соединении $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$

ца, частота их перехода не должна превышать 10^7 с^{-1} . Таким образом, порядок характеристического времени метода мессбауэровской спектроскопии можно оценить как 10^{-7} с .

В комплексном соединении железа со смешанной валентностью, т. е. с атомами $\text{Fe}(\text{II})$ и $\text{Fe}(\text{III})$, в спектре будут наблюдаться два сигнала, только если любой переход электрона между этими атомами будет происходить достаточно медленно. Например, в комплексном соединении $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]$ при температуре 290 К в мессбауэровском спектре наблюдается один усредненный синглетный сигнал (рис. 22.9), указывающий на протекание быстрого обменного процесса (высокочастотный перенос электрона). При понижении температуры этот сигнал постепенно расщепляется, причем наиболее четкая структура сигналов, указывающих на наличие двух неэквивалентных атомов Fe , проявляется лишь при 17 К. Сделав вывод о переходе электрона в пределах фрагмента Fe_2O , а энергия активации оценена в 470 см^{-1} .

Методом низкотемпературной мессбауэровской спектроскопии удалось зафиксировать и изучить неустойчивый при комнатной температуре тетрагидрид ксенона. При температуре 4,2 К время жизни XeSi_4 , по крайней мере, сравнимо с характеристическим временем метода. В ядрах ^{129}I под действием β -излучения и осуществляется переход к $^{129}\text{XeSi}_4$. За время мессбауэровского перехода сохраняется плоская квадратная конфигурация и в спектре наблюдается квадрупольное расщепление. Изомерный сдвиг близок по величине к сдвигу хорошо изученного XeF_4 , устойчивого при

обычных температурах, а квадрупольное расщепление несколько меньше.

Зависимость квадрупольного расщепления от температур связана с различной подвижностью частиц в решетке, т. е. с полем сил и соотношением подвижности с характеристическим временем метода. Изменения сверхтонкой магнитной структуры обусловлены релаксационными процессами, т. е. изменением заселенности фермионовских магнитных подуровней в зависимости от температуры.

22.4. Техника и особенности эксперимента

Принципиальная блок-схема мессбауэровского спектрометра представлена на рис. 22.10. Некоторые требования к источнику — стандартному веществу — уже изложены выше. Следует добавить, что это должно быть доступное, хорошо воспроизводимое, чистое вещество, которое дает узкую линию, по возможности без структуры. Некоторые из стандартных веществ указаны в разд. 22.2.1 и в табл. 22.1. Следует отметить, что для ^{129}Xe часто используется как источник ^{129}I в тетраадрическом анионе IO_4^- . Хотя это искусственный изотоп иода, но он является долгоживущим и накоплен в достаточно больших количествах. Источник (или поглотитель) движется мессбауэровским вибратором с точно контролируемой и измеримой с помощью специальных механизмов скоростью в разных направлениях (к образцу и от него). Поглощающее вещество, как показано на рис. 22.10, в одном из вариантов (рис. 22.10, а) помещается на пути γ -излучения, которое может просто проходить через толщу образца и поглощаться им. В другом варианте (рис. 22.10, б) γ -излучение падает на образец под каким-то углом, так что ядра в образце, поглотив γ -кванты и возбуждавшись, затем их рассеивают.

Пропущенные или рассеянные после поглощения (в зависимости от варианта) γ -кванты затем коллимируются и попадают на детектор, за которым следует счетчик импульсов. Результирующие кривые зависимости числа импульсов от скорости движения источника также показаны для обоих вариантов на рис. 22.10. Скорость движения, соответствующую максимуму поглощения (минимуму пропускания) или рассеяния, т. е. изомерному (центровому) сдвигу, обозначают v_0 . Счет γ -квантов и точная корреляция его со скоростью движения источника связаны с некоторыми трудностями.

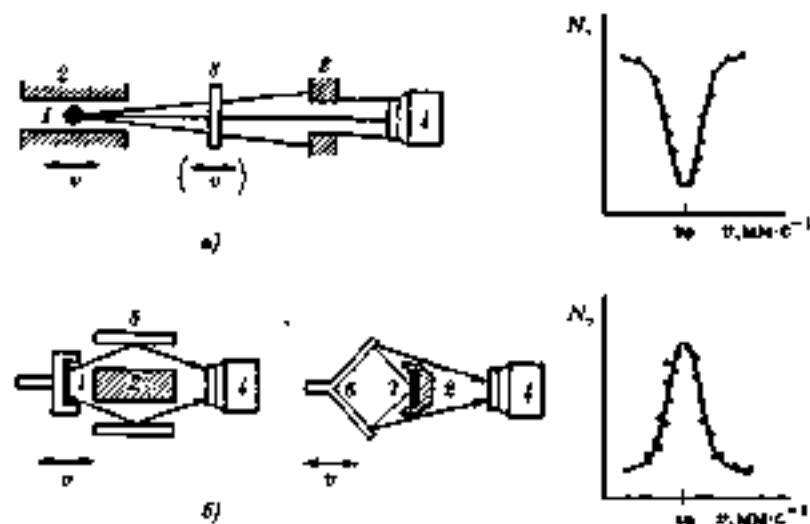


Рис. 22.10. Блок-схема мессбауэровского спектрометра

1 — движущийся источник; 2 — коллиматоры и экраны (Pb); 3 — неподвижный образец; 4 — детектор и счетчик импульсов; 5 — неподвижный цилиндрический рассеиватель (образец); 6 — движущийся конический рассеиватель (образец); 7 — неподвижный источник

Положение сигнала (линии) измеряется в лучшем случае с точностью $\pm 0,01 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$. Различия изомерных сдвигов $\Delta\delta$ и квадрупольные расщепления Δ могут не очень сильно отличаться по величине от обычной ширины сигналов. Разбираться в сложных контурах перекрывающихся сигналов иногда помогают модельные расчеты спектров и сравнение с экспериментальными кривыми, но всегда остается неопределенность, связанная с выбором модели и предположениями о ширине и форме линий.

Необходимость работы в широком интервале температур и при очень низких температурах (до 1 К и ниже), что бывает связано также с необходимостью работы в сильных магнитных полях, получаемых на магнитах в условиях сверхпроводимости, обуславливает большую сложность и дороговизну не только основного, но и необходимого для мессбауэровской спектроскопии дополнительного оборудования. Открытие «высокотемпературной» сверхпроводимости приводит, возможно, к существенному упрощению и удешевлению аппаратуры.

В мессбауэровской спектроскопии применяется также метод матричной изоляции при низких температурах; исследовались, в частности, атомы железа и молекулы Fe_2 в различных матрицах (в Хе, N_2 , CH_4 и др.), а также и другие объекты.

Что касается аналитических возможностей метода и такой характеристики, как чувствительность, то, когда образец является поглотителем γ -квантов, они сравнительно с многими другими методами невысоки. В этом случае для исследования необходимы большие массы (г) вещества, а содержание мессбауэровского элемента должно быть не менее 0,5–1%; если же образец является излучателем γ -квантов, то достаточно содержания порядка тысячных процента. К особенностям метода относятся также возможность работы только с твердыми образцами и ограниченность круга объектов.

Контрольные вопросы и задания

Глава 21

1. Почему для описания квадрупольного момента ядра как величины тензорной достаточно одного параметра Q ?
2. Сколько квадрупольных уровней энергии имеют ядра с полуцелочисленным спином в поле с осевой симметрией? Как соотносятся частоты переходов между ними (при $\eta = 0$)?
3. Чем определяется мультиплетность сигналов ЯКР квадрупольных ядер данного изотопа?
4. В спектре ЯКР на ^{14}N в твердом нитриде C_3H_3N при 77 К наблюдаются линии при 3,90 и 2,96 МГц. Найдите значения e^2qQ и η .
5. Природное содержание ^{59}Co , имеющего спин $I = \frac{7}{2}$, равно 100%. Сколько переходов будет наблюдаться в спектрах ЯКР $K_2Co(CN)_6$ и $K_3Co(CN)_5$ Вг? Выразите энергию переходов через e^2qQ .
6. Сколько всего частот будет наблюдаться в спектре ЯКР $K^+(Al_2Br_7)^-$ (учесть, что существуют изотопы ^{79}Br и ^{81}Br), если структура вещества такая же, как у $Na^+(Ga_2Cl_7)^-$, которая показана и обсуждена на стр. 520?
7. Предполагается, что PCl_3O реагирует с $TeCl_4$, образуя аддукт $PCl_3O \cdot TeCl_4$, а с $AlCl_3$ — ионное соединение $PCl_3O^+ AlCl_4^-$. Как это можно доказать методом спектроскопии ЯКР?

8. Электроны каких атомных орбиталей вносят больший вклад в градиент неоднородного электрического поля на ядре в молекулярном кристалле согласно теории Таунса и Делля?
9. Какие факторы оказывают наибольшее влияние на сдвиг частоты ЯКР атома данного элемента в молекулярном кристалле?

Глава 22

10. Какие условия должны выполняться, чтобы для ядер какого-то элемента наблюдался эффект Мессбауэра?
11. Как связана скорость движения источника γ -излучения (или образца, поглощающего γ -квант) с энергией испускаемых (поглощаемых) квантов?
12. Какими главными факторами определяется изомерный (химический) сдвиг в мессбауэровской спектроскопии?
13. В дифенилолохе изомерный сдвиг относительно SnO_2 найден равным $+b = 1,56 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$, а в циклопентадиенилохе $+b = 3,74 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$. В каком валентном состоянии находится атоме в этих соединениях? Какое из этих соединений является, таким образом, полимерным, т. е. может быть представлено формулой: $[\text{Sn}(R)_2]_n$, а какое — мономерным: $\text{Sn}(R)_2$ ($R = \text{C}_6\text{H}_5$ или C_5H_5)?
14. Изомерный сдвиг ^{57}Fe в анионе $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2\text{FeS}_2\text{MoS}_2]^{2-}$ относительно металлического железа равен $0,33 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$. Что можно сказать о степени окисления Fe и Mo?
15. С чем связана тонкая и сверхтонкая структура мессбауэровских спектров, какие данные из нее получают?
16. В каком из соединений: SnCl_2Dl_2 , SnCl_2Br или SnF_2 — квадрупольное расщепление ΔE_Q больше и почему?
17. Перечислите основные химические применения мессбауэровской спектроскопии.

Часть девятая

Методы исследования оптически активных веществ

Одним из важнейших свойств молекул, особенно природных соединений, является свойство хиральности, или оптической активности. Оно обусловлено существованием зеркальноподобных изомеров — энантиомеров.

В отличие от геометрических изомеров энантиомеры эквивалентны по своим физическим и химическим свойствам. У них одинаковые температуры плавления и кипения, дальние пара, плотность, показатель преломления для неполяризованного света — колебательный и электронный спектры, одинаковая реакционная способность к ахиральным реагентам.

Однако энантиомеры вращают плоскость поляризации линейно поляризованного света на одинаковые углы, но с разными знаками. Существенно различаются также реакции энантиомеров с хиральными реагентами или реакциям, катализируемые хиральными реагентами.

Основным условием хиральности молекул является отсутствие центра симметрии, плоскости симметрии, зеркально-поворотной оси симметрии S_n в молекуле.

Наглядной моделью хиральных молекул может служить правая или левая спирали. Спиральная модель молекул позволяет качественно объяснить многие свойства хиральности и определить номенклатуру хиральных молекул.

Для исследования оптически активных веществ широко используются три метода, основанные на таких явлениях, как:

- 1) дисперсия оптического вращения (ДОВ);
- 2) круговой дихроизм (КД);
- 3) аномальное рассеяние рентгеновских лучей.

Первые два метода позволяют лишь относительно устанавливать конфигурацию энантиомеров, тогда как рентгеноструктурный анализ с использованием аномального рассеяния рентгеновских лучей решает вопрос об абсолютной конфигурации хиральных молекул.

Так как метод кругового дихроизма является одним из спектральных методов, он даст возможность изучать также электронное строение молекул.

Рассматривая более широко исследования оптически активных веществ, следует указать на хроматографический метод и метод ЯМР, которые здесь не излагаются. В первом методе используют хиральные неподвижные фазы в качестве адсорбента. Во втором методе создают условия для различий в химических сдвигах и интенсивностях отдельных сигналов энантиомерных групп за счет их взаимодействий с хиральным растворителем или хиральным сдвигающим реагентом (см. гл. 19).

Дисперсия оптического вращения

23.1. Линейно поляризованное излучение. Круговая поляризация света

Классические представления об электромагнитном излучении в форме монохроматической волны основаны на том, что электрическое поле \mathcal{E} и магнитная индукция \mathcal{B} волны взаимно перпендикулярны и перпендикулярны направлению распространения излучения (рис. 23.1). Если проекция осциллирующего вектора электрического поля на плоскость, перпендикулярную направлению распространения луча, представляет линию, то такой луч называют *линейно поляризованным* (иногда называют плоскополяризованным). В том случае, когда такие проекции ориентированы по всем направлениям, луч света неполяризован.

Электромагнитное излучение распространяется в форме волны и характеризуется амплитудами $|\mathcal{E}_0|$ или $|\mathcal{B}_0|$, круговой частотой ω и скоростью v ; например, для волны в положительном направлении оси x поле имеет вид (рис. 23.1):

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_x &= \mathcal{E}_0 \cos \omega \left(t - \frac{x}{v} \right), & \sqrt{\epsilon} \mathcal{B} \\ \mathcal{B}_y &= \frac{\sqrt{\epsilon \mu}}{c} \mathcal{E}_0 \cos \omega \left(t - \frac{x}{v} \right) = \frac{1}{v} \mathcal{E}_0 \cos \omega \left(t - \frac{x}{v} \right), \end{aligned} \quad (23.1)$$

где c — скорость света в вакууме; ϵ — диэлектрическая проницаемость; μ — магнитная проницаемость среды; $\omega = 2\pi\nu$ и ν — частота волны.

Скорость распространения электромагнитной волны в среде можно выразить через скорость излучения в вакууме c и показатель преломления n :

$$v = c/n. \quad (23.2)$$

Волну электрического поля можно записать в виде

$$\mathcal{E}_x = \mathcal{E}_0 \cos \omega \left(t - \frac{nx}{c} \right). \quad (23.3)$$



Рис. 23.1. Схема распространения линейно поляризованного света вдоль оси z . Показано периодическое изменение в одной фазе электрической и магнитных волн с одинаковой амплитудой

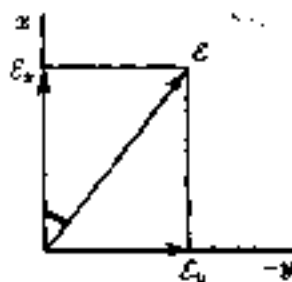


Рис. 23.2. Сложение и разложение линейно поляризованного луча

Величину n называют *оптической длиной пути луча*. Уравнение для волны иногда выражают через волновой вектор k , длина которого равна $2\pi/\lambda$. Так как $c = \lambda\nu$ и $\omega = 2\pi\nu$, то аргумент косинуса

$$\omega\left(t - \frac{nz}{c}\right) = 2\pi\nu\left(t - \frac{nz}{\lambda\nu}\right) = 2\pi k t - k'z,$$

где $k' = 2\pi/\lambda'$ и $\lambda' = \lambda/n$.

Тогда имеем:

$$E_x = E_0 \cos(\omega t - k'z). \quad (23.4)$$

Уравнения (23.3) и (23.4) описывают *волны движущиеся вперед*, так как через промежуток времени $\Delta t > 0$ все точки косинусоиды $E_x = \text{const}$ передвинуты вправо на $\Delta z > 0$. Электрическая и магнитная волны распространяются с одинаковыми фазой, периодом и скоростью. Линейно поляризованный луч можно представить в виде суммы двух линейно поляризованных волн в перпендикулярных плоскостях, которые различаются только амплитудами (рис. 23.2). Иными словами, *сложение двух линейно поляризованных волн, различающихся только амплитудами, дает линейно поляризованный луч*.

Рассмотрим другой пример. Распространяются два луча E_1 и E_2 с одинаковыми амплитудами, но один луч опережает другой на четверть волны, т. е. оптическая длина пути увеличена на $\frac{\lambda}{4}$. Тогда, если

$$E_x = E_0 \cos \omega\left(t - \frac{nz}{c}\right),$$

с учетом соотношений $\omega = 2\pi\nu$ и $\epsilon = \lambda\nu$ получим

$$\begin{aligned} \epsilon_y &= \epsilon_0 \cos \omega \left(t - \frac{nz + \lambda/4}{c} \right) \\ &= \epsilon_0 \cos \left[\omega \left(t - \frac{nz}{c} \right) - \frac{\pi}{2} \right] = \epsilon_0 \sin \omega \left(t - \frac{nz}{c} \right). \end{aligned} \quad (23.5)$$

Два перпендикулярных линейно поляризованных луча ϵ_x и ϵ_y с опережающей разницей в фазе $\frac{\pi}{2}$ для ϵ_y образуют луч с круговой поляризацией по правой спирали (рис. 23.3, а). Если линейно поляризованный луч ϵ_x опережает ϵ_y на четверть волны, то образуется луч с круговой поляризацией по левой спирали (рис. 23.3, б).

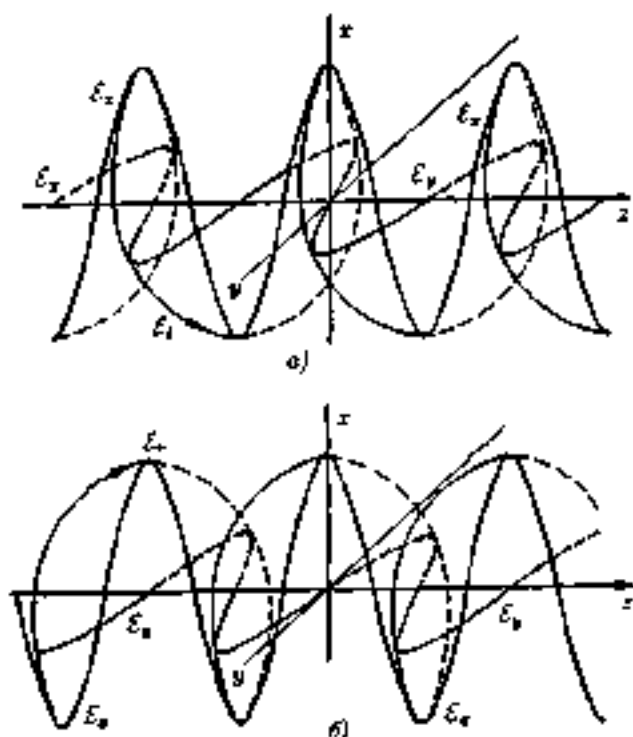


Рис. 23.3. Образование луча с круговой поляризацией влево (а) и вправо (б) путем сложения двух линейно поляризованных лучей с разницей фаз $\pm \frac{\pi}{2}$



Рис. 23.4. Схема движения векторов \mathcal{E}_r (а) и \mathcal{E}_l (б):

проекции со стороны наблюдателя, смотрящего на источник излучения

Таким образом, сложение двух перпендикулярных линейно поляризованных лучей с разностью фаз $\frac{\pi}{2}$ приводит к лучам в форме левой или правой спирали. Если смотреть настрелу направлению распространения луча, то в левой спирали вектор электрического поля вращается по кругу по часовой стрелке и называется *правым лучом* \mathcal{E}_r , а для правой спирали — по кругу против часовой стрелки (рис. 23.4) и называется *левым лучом* \mathcal{E}_l .

В векторной форме, используя единичные векторы \mathbf{i} вдоль x и \mathbf{j} вдоль y , можно записать напряженность электрического поля для *правого* луча:

$$\mathcal{E}_r = \left\{ \mathcal{E}_0 \cos \omega \left(t - \frac{nz}{c} \right) \right\} \mathbf{i} - \left\{ \mathcal{E}_0 \sin \omega \left(t - \frac{nz}{c} \right) \right\} \mathbf{j} \quad (23.6)$$

и для *левого* луча:

$$\mathcal{E}_l = \left\{ \mathcal{E}_0 \cos \omega \left(t - \frac{nz}{c} \right) \right\} \mathbf{i} + \left\{ \mathcal{E}_0 \sin \omega \left(t - \frac{nz}{c} \right) \right\} \mathbf{j}. \quad (23.7)$$

Сложению уравнений для \mathcal{E}_r и \mathcal{E}_l дает линейно поляризованный луч, так как этот луч имеет только одну проекцию на ось x :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_r + \mathcal{E}_l = 2\mathcal{E}_0 \left\{ \cos \omega \left(t - \frac{nz}{c} \right) \right\} \mathbf{i}. \quad (23.8)$$

Если амплитуды лучей с правой и левой круговой поляризацией различны, то на проекции в плоскости, перпендикулярной лучу, конец вектора огибающей опишет эллипс. Такой луч имеет *эллиптическую поляризацию*. *Наибольшая ось эллипса будет суммой амплитуд лучей с круговой поляризацией, а наименьшая ось определится разностью этих амплитуд.*

Идея о разложении линейно-поляризованного света на два луча с левой и правой круговой поляризацией была предложена О. Френелем для феноменологического объяснения явления оптической

активности веществ. Лучи с разной круговой поляризацией имеют разную скорость распространения в оптически активных веществах, следовательно, разные показатели преломления (двулучепреломляющие), т. е. $n_r \neq n_l$ и $n_+ \neq n_-$.

Если луч линейно поляризованного света вошел в оптически активное вещество в точке z и прошел в этой среде расстояние d со скоростью c , то соответствующие ему две компоненты с левой и правой круговой поляризацией будут иметь следующий вид (в предположении, что поглощения нет):

$$\mathcal{E}_l = \mathcal{E}_0 \left\{ \cos \omega \left(t - \frac{nz + n_l d}{c} \right) \right\} \mathbf{i} + \mathcal{E}_0 \left\{ \sin \omega \left(t - \frac{nz + n_l d}{c} \right) \right\} \mathbf{j} \quad (23.9)$$

и

$$\mathcal{E}_r = \mathcal{E}_0 \left\{ \cos \omega \left(t - \frac{nz + n_r d}{c} \right) \right\} \mathbf{i} + \mathcal{E}_0 \left\{ \sin \omega \left(t - \frac{nz + n_r d}{c} \right) \right\} \mathbf{j}. \quad (23.10)$$

После выхода из оптически активного вещества в результате сложения двух лучей с левой и правой круговой поляризацией получаем снова линейно поляризованный луч. Действительно, сложение дает

$$\begin{aligned} \mathcal{E} = \mathcal{E}_r + \mathcal{E}_l = 2\mathcal{E}_0 \cos \omega \left(t - \frac{nz}{c} - \frac{n_r + n_l}{2c} d \right) & \left\{ \left(\cos \omega \frac{n_r - n_l}{2c} d \right) \mathbf{i} \right. \\ & \left. + \left(\sin \omega \frac{n_r - n_l}{2c} d \right) \mathbf{j} \right\} = \mathcal{E}_x \mathbf{i} + \mathcal{E}_y \mathbf{j}. \end{aligned} \quad (23.11)$$

Поскольку за пределами оптически активного вещества показатели преломления двух лучей равны, т. е. $n_r = n_l = n$, то в результате имеем

$$\mathcal{E} = 2\mathcal{E}_0 \cos \omega \left(t - \frac{n(z+d)}{c} \right) \mathbf{i}. \quad (23.12)$$

Однако положение плоскости поляризации линейно поляризованного луча изменилось, поскольку перед выходом из вещества вектор напряженности электрического поля \mathcal{E} имел компоненты \mathcal{E}_x по оси x и \mathcal{E}_y по оси y (рис. 23.5). Их отношение определяет угол поворота плоскости поляризации. Принято считать за положительное направление вращения по часовой стрелке, если смотреть вдоль оси

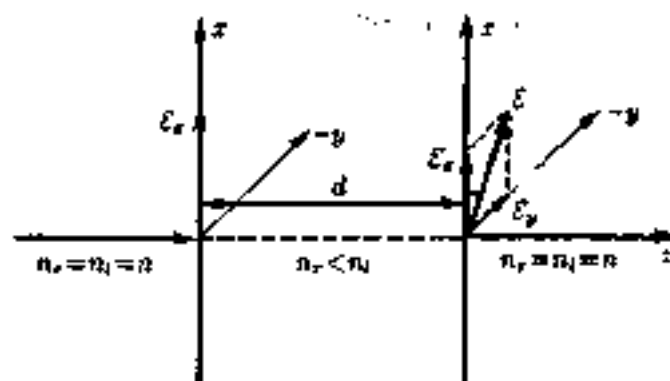


Рис. 23-5. Схема изменения плоскости поляризации луча при прохождении через слой толщиной d оптически активного вещества

z на источник излучения (рис. 23-5). Поэтому необходимо ввести знак минус для тангенса или изменить знак разности $n_x - n_y$:

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{E_y}{E_x} = \operatorname{tg} \omega \frac{n_l - n_r}{2c} d. \quad (23.13)$$

Наконец, можно выделить выражение для угла поворота плоскости поляризации

$$\alpha = \omega \frac{n_l - n_r}{2c} d = \pi \frac{n_l - n_r}{\lambda} d. \quad (23.14)$$

Это — уравнение Френеля, которое показывает, что положительное вращение наблюдается в случае $n_l > n_r$.

Следовательно, угол поворота плоскости поляризации света определяется разностью значений показателей преломления $n_l - n_r$. Поскольку α зависит от длины пути луча и концентрации вещества в исследуемом растворе, принято рассчитывать удельное вращение в градусах для толщины слоя 10 см, или 1 дм, при заданных температуре t ($^{\circ}\text{C}$) и длине волны λ (нм):

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{100\alpha}{dC}, \quad (23.15)$$

где d — толщина слоя, дм; C — концентрация, граммы оптически активного вещества, содержащегося в 100 мл раствора.

4: На основе удельного вращения вычисляют молекулярное (молярное) вращение, град./[дм · моль · мл]:

$$[M]_{\lambda}^t = M \frac{[\alpha]_{\lambda}^t}{100}, \quad (23.16)$$

где M — молярная масса вещества.

Здесь важно отметить, что вращение плоскости поляризации оптически активного вещества очень чувствительно к разности $n_D - n_L$, которая имеет порядок $\sim 10^{-6}$. Столь небольшие различия приводят к вращению на угол более 10° для D -линии натрия. Следует отметить, что в обычных рефрактометрических исследованиях точность определения показателя преломления не превышает 10^{-4} . Удельные вращения $[\alpha]_{\lambda}^t$, естественно, различны для разных веществ и составляет десятки и даже сотни градусов. Оно зависит от λ , а также от применяемого растворителя. Молекулярное вращение достигает значений порядка десятков тысяч градусов, что, конечно, не имеет определенного тригонометрического смысла, но важно как физико-химическая характеристика оптически активного вещества в данных условиях.

23.2. Квантовомеханическое рассмотрение оптической активности и спиральная модель молекулы

Феноменологические представления о различии показателей преломления для лучей с правой и левой круговой поляризацией не дают возможности установления более глубоких связей явления оптического вращения и молекулярных свойств. К сожалению, в теории оптической активности, как и в теориях ряда других методов, не достаточно полно решена прямая задача и поэтому ограничено решение обратной задачи метода. Прямая задача состоит в определении экспериментально измеряемого угла вращения α на основе молекулярных свойств. Взаимодействие света с веществом связано с характером волновых функций электронного состояния и их изменениями в электромагнитном поле волны. Однако волновые функции для электронных состояний многоатомной молекулы ввиду трудностей задачи не известны с достаточной точностью. Поэтому так же, как и для электронных спектров, можно получить лишь частичное решение, вывести общие условия наблюдения явления

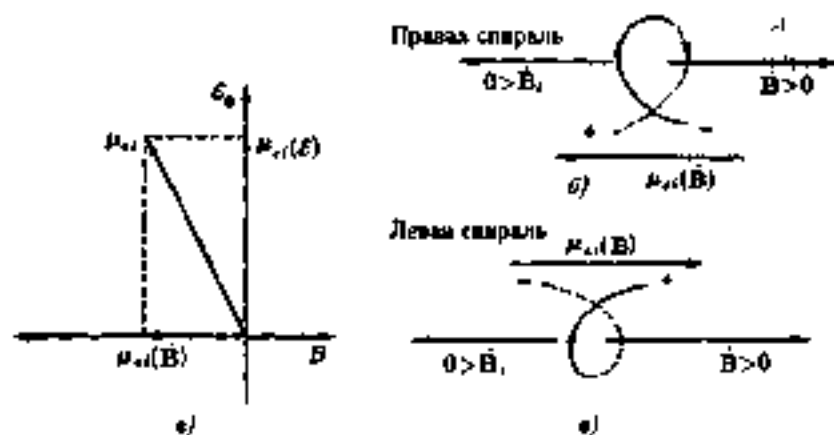


Рис. 23.6. Схемы возникновения индуцированного электрического дипольного момента μ_{el} :

а — под влиянием ϵ и B ; б — для фрагмента правой спирали; в — для фрагмента левой спирали; стрелкой отмечено движение заряда по спирали

вращения плоскости поляризации и выявить параметры, определяющие вращение.

Ввиду крайней громоздкости вывода основного уравнения, которое дано в специальной литературе (например, см. У. Козман: «Введение в квантовую химию», М., ИЛ, 1960), проследим лишь главные этапы вывода и физический смысл получающихся величин.

Распространение света в веществе с точки зрения классической теории связано с осцилляцией электронов в атомах и молекулах, которую вызывает падающий свет. Электромагнитная волна света, как указывалось, представляет систему двух взаимно перпендикулярных полей: электрического и магнитного. Обычно для задачи распространения света в веществе рассматривают только электрическую компоненту электромагнитной волны, так как сила Лоренца, действующая на электрон со стороны магнитного поля, равна $e[\mathbf{v} \times \mathbf{B}]$, где \mathbf{v} — скорость электрона, \mathbf{B} — магнитная индукция. Эта сила мала из-за малой величины $\frac{1}{c}$ ($\mathcal{E}_0 = cB_0$).

Однако при анализе задачи распространения света в оптически активном веществе необходимо учитывать и влияние магнитного поля (рис. 23.6). Используя теорию возмущений, можно получить выражение для электрического дипольного момента μ_{el} , индуциро-

важного поля \mathcal{E} и \mathcal{B} электромагнитной волны в молекуле, которая находилась в состоянии Ψ_i , в виде суммы двух слагаемых:

$$\mu_{ei} = \mu_{ei}(\mathcal{E}) + \mu_{ei}(\mathcal{B}), \quad (23.17)$$

где $\mu_{ei}(\mathcal{E})$ и $\mu_{ei}(\mathcal{B})$ — электрические дипольные моменты, индуцированные полями \mathcal{E} и \mathcal{B} падающей волны (рис. 23.6, а); $\mathcal{B} = \frac{2\pi\nu}{c}\mathcal{E}$.

Компонента $\mu_{ei}(\mathcal{B})$ обусловлена изменением во времени вектора \mathcal{B} , которое вызывает возникновение электрического поля $\mathcal{E}(\dot{\mathcal{B}})$, параллельного или антипараллельного \mathcal{B} в зависимости от свойств молекул (рис. 23.6, б и в). Это означает, что $\mu_{ei}(\mathcal{B})$ перпендикулярно $\mu_{ei}(\mathcal{E})$.

Возникновение переменного электрического дипольного момента в молекуле $\mu_{ei}(\mathcal{B})$ под влиянием переменного магнитного поля может быть качественно объяснено на основе спиральной модели молекулы, которая наиболее удобна для описания оптической активности. Такая модель подсказана экспериментами по распространению линейно поляризованного излучения в микроволновом диапазоне ($\lambda = 3$ см) на отрезках левых и правых спиралей из медной проволоки диаметром 6–7 и длиной ~ 10 см. В этих экспериментах доказано вращение плоскости поляризации совокупностями произвольно ориентированных спиралей одного типа.

С помощью классической электронной теории получены полуколичественные результаты оптического вращения для спиральных моделей молекул. Качественно появление электрического дипольного момента $\mu_{ei}(\mathcal{B})$ в молекуле видно из рис. 23.6, б и в. Молекула показана в виде фрагмента спирали, ось которой направлена вдоль вектора \mathcal{B} .

Через виток правой спирали (рис. 23.6, б) проходят силовые линии магнитного поля \mathcal{B} световой волны, перпендикулярные линиям электрического поля \mathcal{E} . Положительное изменение во времени \mathcal{B} , т. е. $\dot{\mathcal{B}} > 0$, вызывает индуцированное поле $\mathcal{E}_{\text{инд}}$ такого направления, что его магнитное поле $\mathcal{B}_{\text{инд}}$ противоположно вызвавшему его полю \mathcal{B} . Это изменение $\dot{\mathcal{B}}$ вызывает движение положительного заряда вдоль спирали, которое приводит к появлению электрического дипольного момента $\mu_{ei}(\mathcal{B})$. В случае правой спирали $\mu_{ei}(\mathcal{B})$ направлен влево, а для левой спирали — вправо (рис. 23.6, в). Направления дипольных моментов даны согласно физическому определению вектора электрического дипольного момента от отрицательного полюса к положительному.

Индукированные дипольные моменты $\mu_{ei}(\mathcal{E})$ и $\mu_{ei}(\mathcal{B})$ в молекуле изменяются во времени с такой же частотой, как и падающая волна. Это приводит к вынужденному излучению, т. е. к распространению света в среде. Однако имеются следующие особенности такого излучения. Векторы \mathcal{E} и \mathcal{B} изменяются в одной фазе. Но вектор \mathcal{B} отстает по фазе на 90° от падающей волны (при дифференцировании косинус переходит в синус со знаком минус). Колеблющиеся диполи $\mu_{ei}(\mathcal{E})$ и $\mu_{ei}(\mathcal{B})$ в веществе, представляющем слой молекул, создают плоский фронт рассеянного излучения, фаза которого отстает в свою очередь от фазы колеблющихся диполей также на 90° . Это означает, что волна, рассеянная диполем $\mu_{ei}(\mathcal{B})$, отстает от фазы падающей волны на 180° и от $\mu_{ei}(\mathcal{E})$ на 90° . Но интенсивность волны, рассеянной диполем $\mu_{ei}(\mathcal{E})$, значительно меньше, чем интенсивность падающей волны, которая и определяет фазу волны в направлении поля \mathcal{E} . Модуляция волны в направлении \mathcal{E} волной, рассеянной диполем $\mu_{ei}(\mathcal{E})$, влияет на изменение скорости прохождения суммарной волны — уменьшает ее в соответствии с уравнением $v = c/n$. Таким образом, для волны электрического поля падающего линейно поляризованного света при прохождении в оптически активном веществе должно наблюдаться вращение плоскости поляризации, так как кроме компоненты электрического поля в плоскости падающей волны появляется перпендикулярная компонента.

Квантовомеханическое рассмотрение возникновения индуцированных моментов $\mu_{ei}(\mathcal{E})$ и $\mu_{ei}(\mathcal{B})$, как уже отмечалось, основано на теории возмущений. Величина $\mu_{ei}(\mathcal{E})$ молекулы в состоянии i определяется поляризуемостью молекулы α_i для $\nu \neq \nu_{ki}$:

$$\mu_{ei}(\mathcal{E}) = \alpha_i \mathcal{E}. \quad (23.18)$$

Величина α_i находится по уравнению

$$\alpha_i = \frac{2}{3\hbar} \sum_k \frac{\nu_{ki} |\mu_{ekil}|^2}{\nu_{ki}^2 - \nu^2}, \quad (23.19)$$

где $\mu_{ekil} = \int \Psi_k^* \hat{\mu}_e \Psi_i dt$ — электрический дипольный момент перехода; Ψ_k, Ψ_i — волновые функции состояний k и i ; $\hat{\mu}_e = \sum e_j r_j$ — оператор электрического дипольного момента; r_j — радиус-вектор заряда e_j ; $\nu_{ki} = (E_k - E_i)/h$ — частота перехода; ν — частота падающего света.

Электрический дипольный момент, индуцированный магнитным полем, можно получать из общего выражения

$$\mu_{ei}(\mathbf{B}) = \int \Psi_i^*(\mathbf{B}) \hat{\mu}_e \Psi_i(\mathbf{B}) d\tau, \quad (23.20)$$

где $\Psi_i(\mathbf{B})$ — волновая функция состояния молекулы i , которая находится в магнитном поле \mathbf{B} и имеет дополнительную энергию $-\mu_m \mathbf{B}$ (μ_m — индуцированный магнитный момент молекулы). Проведение преобразования уравнения для $\mu_{ei}(\mathbf{B})$ дает в хорошем приближении выражение

$$\mu_{ei}(\mathbf{B}) = -\beta_i \mathbf{B}. \quad (23.21)$$

Для произвольно ориентированных молекул в жидкости или газе величина β_i ($\text{Кл} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{В}^{-1}$) определяется по уравнению

$$\beta_i = \frac{1}{3\pi\hbar} \sum_k \frac{R_{ik}}{\nu_{ki}^2 - \nu^2}. \quad (23.22)$$

В уравнение (23.22) входит новая физическая величина R_{ik} , называемая *вращательной силой перехода* $i \rightarrow k$ и выражаемая уравнением

$$R_{ik} = \text{Im} \{ \langle \Psi_i | \hat{\mu}_e | \Psi_k \rangle \langle \Psi_k | \hat{\mu}_m | \Psi_i \rangle \}, \quad (23.23)$$

где $\text{Im} \{ \dots \}$ — мнимая часть $\{ \dots \}$; скобки $\langle \dots \rangle$ означают интегрирование [см. уравнение (23.20)]; $\hat{\mu}_e$ — оператор электрического дипольного момента, как в уравнении (23.20) (представляет действительную величину); $\hat{\mu}_m$ — оператор магнитного дипольного момента (представляет мнимую величину):

$$\hat{\mu}_m = -i \frac{e\hbar}{2m} \sum_j (t_j \times \nabla_j) = -i \frac{e\hbar}{2m} \sum_j \left[i \left(z_j \frac{\partial}{\partial y_j} - y_j \frac{\partial}{\partial z_j} \right) + j \left(x_j \frac{\partial}{\partial z_j} - z_j \frac{\partial}{\partial x_j} \right) + k \left(y_j \frac{\partial}{\partial x_j} - x_j \frac{\partial}{\partial y_j} \right) \right].$$

Величина R_{ik} определяет правила отбора и непосредственно связана с электрическими переходами. Ее единица измерения соответствует произведению единиц измерения моментов, т. е. $[\mu_e] = \text{Кл} \cdot \text{м}$, $[\mu_m] = \text{А} \cdot \text{м}^2 = \text{Кл} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, т. е. $[R_{ik}] = \text{Кл}^2 \cdot \text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

Пропорциональность $\mu_{\text{ex}}(\vec{B})$ и \vec{B} можно рассматривать как эмпирическую зависимость в соответствии с рис. 23.6, а величину β — как вращательную полярizуемость.

Рассеянная волна \mathcal{E}_s увеличивается в $\frac{n^2+2}{3}$ раз за счет поля Лоренца (n — показатель преломления). Учитывая, что $B_0 = \frac{E_0}{c}$, амплитуда рассеянной волны равна

$$\mathcal{E}_s = \frac{dN}{\epsilon_0} \cdot \frac{n^2+2}{3} \beta \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \mathcal{E}_0,$$

где ϵ_0 — электрическая постоянная; d — толщина слоя; N — число молекул в единице объема; \mathcal{E}_0 — амплитуда падающей волны.

Вывод этого уравнения можно найти, например, в кн. У. Козмана «Введение в квантовую химию», М., ИЛ, 1960.

Угол вращения плоскости поляризации α определяется отношением $\frac{\mathcal{E}_s}{\mathcal{E}_0}$. По величине он мал и выражается следующим уравнением, град.:

$$\alpha = \frac{180}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{\mathcal{E}_s}{\mathcal{E}_0} = \frac{180}{\pi} \cdot \frac{dN}{\epsilon_0} \cdot \frac{n^2+2}{3} \beta \left(\frac{\omega}{c}\right)^2.$$

Величина β в уравнении (23.22) выражена в виде функции от частоты падающего излучения ν . Поэтому сразу можем получить зависимость α от ν :

$$\alpha = \frac{240}{\pi} \cdot \frac{dN}{\epsilon_0} \cdot \frac{n^2+2}{3} \left(\frac{\nu}{c}\right)^2 \sum_k \frac{R_{ik}}{\nu_{k1}^2 - \nu^2}. \quad (23.24)$$

Однако в экспериментах по вращению плоскости поляризации света часто используют зависимость угла вращения α от длины волны света λ . Используя соотношение $\lambda\nu = c$, имеем для α :

$$\alpha = \frac{240}{\pi c^2} \cdot \frac{dN}{\epsilon_0} \cdot \frac{n^2+2}{3} \sum_k \frac{\lambda_{k1}^2 R_{ik}}{\lambda^2 - \lambda_{k1}^2}. \quad (23.25)$$

Чтобы перейти к выражению молекулярного вращения в соответствии с уравнениями (23.15) и (23.16), необходимо в уравнениях (23.24) и (23.25) выразить N (число молекул в 1 см^3) через концентрацию C (число граммов оптически активного вещества в 100 см^3), подставляя

$$N = N_A \frac{C}{M100},$$

где N_A — постоянная Авогадро; M — молярная масса.

Тогда, представляя α в виде произведения $\alpha = \alpha^{\circ} dN$, находим

$$[M] = M \frac{[\alpha]}{100} = 100M \frac{\alpha^{\circ} dN}{l c^{\circ} 100} = N_A \frac{\alpha^{\circ}}{10},$$

где $l = 0,1d$, так как l выражено в дециметрах.

Окончательно имеем для зависимости молекулярного вращения от ν :

$$[M]_{\nu}^{\circ} = \frac{24}{h} \cdot \frac{N_A}{\epsilon_0} \cdot \frac{n^2 + 2}{3} \left(\frac{\nu}{c} \right)^2 \sum \frac{R_{ik}}{\nu_{ik}^2 - \nu^2} \quad (23.26a)$$

и для зависимости от λ :

$$[M]_{\lambda}^{\circ} = \frac{24}{hc^2} \cdot \frac{N_A}{\epsilon_0} \cdot \frac{n^2 + 2}{3} \sum \frac{\lambda_{ik}^2 R_{ik}}{\lambda^2 - \lambda_{ik}^2} \quad (23.26b)$$

Таким образом, параметрами молекулярного вращения являются две молекулярные характеристики: λ_{ik} — длина волны (или ν_{ik} — частота) электронного перехода и R_{ik} — вращательная сила этого перехода.

Уравнение для молекулярного вращения объясняет основные условия и характер явления оптической активности.

Первый основной вывод из уравнений (23.26a) и (23.26b) состоит в том, что вращение связано с электронным переходом. Вращательная сила не равна нулю, когда электронный переход возможен, как говорят, по механизму электрического дипольного перехода и по механизму магнитного дипольного перехода. Первый переход можно представить как линейное перемещение электрического заряда, а второй — как движение заряда по окружности, т. е. полное движение заряда совершается по спирали.

Некоторые электронные переходы в молекулах имеют нулевое значение магнитного дипольного момента перехода. Поэтому даже интенсивные электронные переходы могут не проявляться в оптической активности. Но даже слабые по интенсивности электронные переходы, но имеющие значительный магнитный дипольный момент перехода, обладают оптической активностью. Роль вращательной силы в оптической активности аналогична вероятности или величине квадрата модуля момента электрического дипольного перехода, называемого иногда также силой диполя, которому пропор-

множителен коэффициент поглощения в электронном спектре. Вращательная сила определяется скалярным произведением

$$R_{ik} \propto (\mu_{eik} | \mu_{mki}) = |\mu_{eik}| |\mu_{mki}| \cos \theta, \quad (23.27)$$

где μ_{eik} и μ_{mki} — векторы электрического и магнитного дипольных моментов перехода; θ — угол между ними. Поэтому для оптического вращения важно соотношение направлений μ_{eik} и μ_{mki} .

Электронные переходы обладают особым свойством, которое выражается так называемым *правилом сумм*. Это правило состоит в том, что

$$\sum_i R_{ik} = \text{Im} \left\{ \sum_k (\Psi_i | \hat{\mu}_e | \Psi_k) (\Psi_k | \hat{\mu}_m | \Psi_i) \right\} = 0. \quad (23.28)$$

Физический смысл уравнения (23.28) состоит в том, что в молекуле электронные переходы имеют разные знаки R_{ik} . Следовательно, для определенной геометрической конфигурации знак вращательной силы R_{ik} будет зависеть от типа электронного перехода.

23.3. Симметрия молекул и оптическая активность

Качественное решение вопроса, будет ли R_{ik} равно нулю или нет, получается на основе симметрии молекулы. Сначала это эмпирически Л. Пастером было установлено, что молекулы, являющиеся зеркальными отображениями одна другой, оптически активны и вращают плоскость поляризации одинаково, но в противоположных направлениях. В 1905 г. В. Фойт сформулировала более общее правило: оптически активная молекула не должна иметь зеркально-поворотную ось S_n и, в частности, плоскость симметрии $\sigma \equiv S_1$ и центр симметрии $i \equiv S_2$. Оптически активные молекулы могут иметь симметрию C_n и D_n . Это правило полностью подтверждается рассмотренным свойством симметрии операторов $\hat{\mu}_e$ и $\hat{\mu}_m$.

Требования симметрии на основе теории представлений групп формулируются следующим образом:

вращательная сила электронного перехода R_{ik} как скалярное произведение векторов электрического μ_{eik} и магнитного μ_{mki} моментов переходов не равна нулю только в том случае, когда векторы μ_{eik} и μ_{mki} принадлежат полностью симметричному представлению, т. е. A , A' , A_1 , A_2 или A_{1g} .

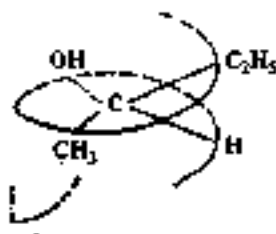
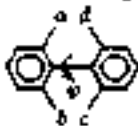
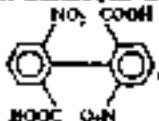


Рис. 23.7. Спиральная модель асимметрической молекулы $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_5$.

В качестве примеров оптически активных молекул могут служить молекулы с асимметрическим атомом углерода, производные метана CXZUW , например $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_5$. Для таких молекул можно представить спиральную модель, если рассматривать положение заместителей на поверхности цилиндра (рис. 23.7). Произ-

водные дифенила  имеющие неплоское строение, т. е.

$\varphi \neq 0$, являются примером оптически активных молекул без асимметрического атома углерода. Частным случаем этих производных является классический объект 6,6'-динитродифеновая кислота

, в которой фенильные кольца свернуты на угол $\varphi \sim 70^\circ$ и отсутствует центр инверсии. Однако ось C_2 сохраняется.

В молекуле гексагелицена  отсутствуют какие-либо заме-

стители, но из-за стерических препятствий молекула неплоская и имеет форму фрагмента спирали. Среди комплексных соединений, обладающих оптической активностью, выделяются симметричные (симметрия D_3) трис-диамминовые (трис-хелатные) комплексы переходных металлов типа $[\text{Co} \cdot \text{en}_3]^{3+}$, $[\text{Re} \cdot \text{en}_3]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ и т. п. (en — этилендиамин, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$), имеющие октаэдрическую конфигурацию связей лигандов и центрального атома (рис. 23.8, а).

Каждую из этих моделей можно рассматривать с точки зрения принадлежности к спирали, например правой — энантиомера I и левой — энантиомера II по отношению к оси C_2 . Эти комплексы имеют также ось третьего порядка. Проекция вдоль оси C_2 имеет левый вид

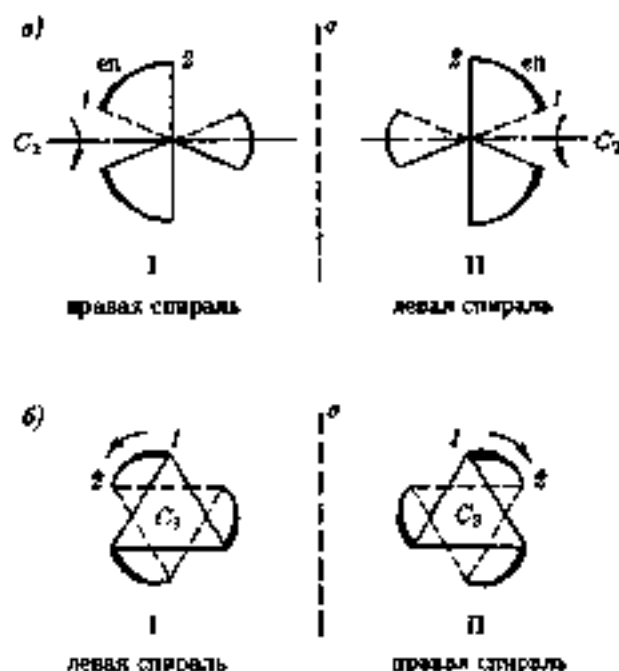


Рис. 23.8. Спираль октаэдрических трис-хелатных комплексов системы трип D_2 :

дугой показан бидентатный лиганд (например, en или $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$); при вращении о виде спирали даст движение вдоль дуги от атома 1 в направлении от ближайшего атома 1 к дальнему атому 2

для энантиомеров I и II и характер спирали изменяется на левый для I и правый для II (рис. 23.8, б).

Комплексы переходных металлов могут быть оптически активными, если диссимметрично (отсутствии симметрии) молекул создадут следующие факторы:

- 1) расположение хелатных колец относительно центрального атома;
- 2) расположение монодентатных лигандов относительно центрального атома;
- 3) конформация хелатных колец;
- 4) координация оптически активных лигандов;
- 5) координация асимметрического донорного атома.

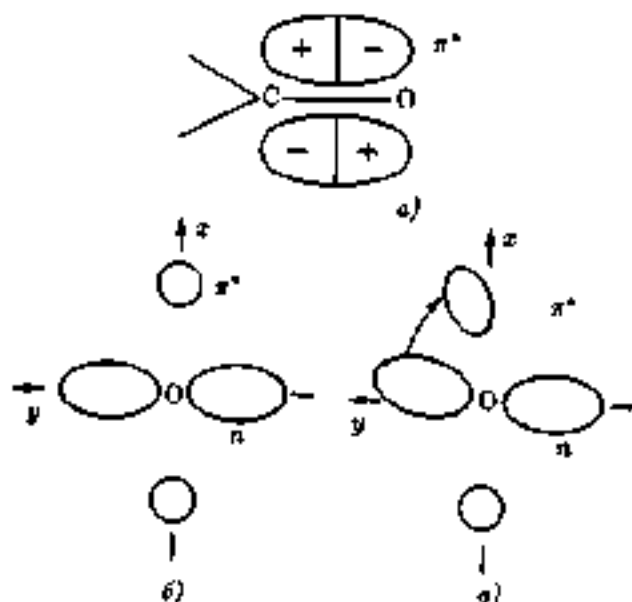


Рис. 23.9. Молекулярные орбитали карбонильной группы в симметричном и асимметричном окружении

Важно отметить, что неплоское строение хелатного кольца может вызвать диссимметрию. Донорный атом в свободном лиганде обычно имеет симметричное окружение, но его присоединение к атому металла может создать асимметрию.

Величину вращательной силы R_{ik} приближенно можно оценить исходя из того, что дипольный электрический момент перехода $|\mu_{0ik}| = 3,3 \cdot 10^{-30}$ Кл \cdot м (1D), а магнитный дипольный момент равен одному магнетону Бора, т. е. $|\mu_{mk}| = 0,9 \cdot 10^{-23}$ А \cdot м². Это означает, что

$$R_{ik} \approx 3,0 \cdot 10^{-63} \text{ Кл}^2 \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}. \quad (23.29)$$

Полученное для гексагелцена, это значение является, по-видимому, максимальным, поскольку для других молекул соотношения R_{0ik} и μ_{mk} могут принимать меньшие значения. В более общем случае вращательная сила составляет лишь малую часть (несколь-

ко процентов) от указанного значения. Поэтому часто используют приведенную вращательную силу

$$[R_{ik}] = \frac{100R_{ik}}{\mu_{ikm}} \approx 0,33 \cdot 10^{65} R_{ik}.$$

Существуют два типа хромофоров, определяющих вращательную способность молекул. Если спектр электронного поглощения обусловлен переходами, относящимися ко всей оптически активной молекуле, то вращательная сила обусловлена *диссимметрией (хиральностью) осей молекул*, как хромофора, например гексагелицен, неплоские длены, производные дифенила и т. п. Однако для таких симметричных хромофоров, как карбонильная группа $>C=O$, *асимметрическое (диссимметрическое) окружение* обуславливает появление вращательной силы электронного перехода, например, локализованного на $C=O$. В симметричном окружении молекулярные орбитали π^* и π симметричны и ортогональны (рис. 23.9, а, б), поэтому электрический дипольный переход $\pi \rightarrow \pi^*$ запрещен, так как орбитали ортогональны¹⁾ (рис. 23.9, б). Асимметрическое окружение деформирует π - и π^* -орбитали. Появляется возможность спирального «движения» электрона при переходе $\pi \rightarrow \pi^*$ (рис. 23.9, в), т. е. появляется вращательная сила, хотя и значительно меньшая той, когда молекула является сама диссимметричным хромофором, как, например, гексагелицен.

В общем случае возмущения симметричного хромофора внешним полем в соответствии с теорией групп существует правило: *статическое возмущение, которое индуцирует хиральную активность в симметричном хромофоре, должно быть антисимметричным при инверсии или отражении относительно какой-либо векторной координатной в симметричном хромофоре.*

23.4. Кривые ДОВ. Эффект Колтона

Уравнение (23.24) показывает, что при изменении длины волны будет наблюдаться изменение угла вращения плоскости поляризации, т. е. дисперсия оптического вращения (ДОВ). Если измерения проводят при длине волны $\lambda > \lambda_{ik}$, то наблюдают плавающие кривые ДОВ: положительные для правого вращения (по часовой стрелке),

¹⁾ См. также гл. 13.

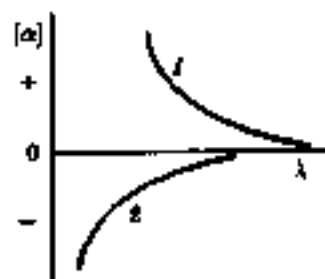


Рис. 23.10. Гладкие положительная (1) и отрицательная (2) кривые дисперсии оптического вращения (ДОВ)

отрицательные — для левого вращения. Знак вращения определяется знаком вращательной силы R_{ik} (рис. 23.10).

Поскольку в общем случае не известны волновые функции молекул, отсутствует возможность точного расчета оптического вращения. Это обстоятельство объясняет то, что в методе ДОВ широко распространены и используются полуэмпирические и эмпирические приемы анализа экспериментального материала.

Плавные кривые приближенно описываются эмпирическим уравнением Друде для одной или двух составляющих:

$$[M]_{\lambda}^{\pm} = \sum_j \frac{K_j}{\lambda^2 - \lambda_j^2}, \quad (23.30)$$

где λ_j — длина волны ближайшего максимума поглощения, нм; коэффициент K_j , пропорционален вращательной силе j -того перехода.

Уравнение Друде и более точные уравнения (23.26а) и (23.26б) не описывают вращение плоскости поляризации света в области поглощения, так как согласно этим уравнениям при $\nu \rightarrow \nu_k$, или $\lambda \rightarrow \lambda_k$, должно наблюдаться бесконечное увеличение $[M]$. Для невырожденной изолированной полосы поглощения экспериментальные кривые ДОВ (рис. 23.11) имеют аномальный характер изменения $[M]$ двух типов — положительный и отрицательный.

Для положительных кривых ДОВ (рис. 23.11, а) с уменьшением λ увеличивается угол вращения, кривая переходит через пик, пересекает ось длин волн в точке λ_{ek} , достигает впадины и снова увеличивается угол вращения при уменьшении λ . Аномальный характер изменения ДОВ имеет место на участке от пика до впадины, так как функция $[M]$ уменьшается с уменьшением λ .

Для отрицательных кривых ДОВ (рис. 23.11, б) наблюдается обратная зависимость.

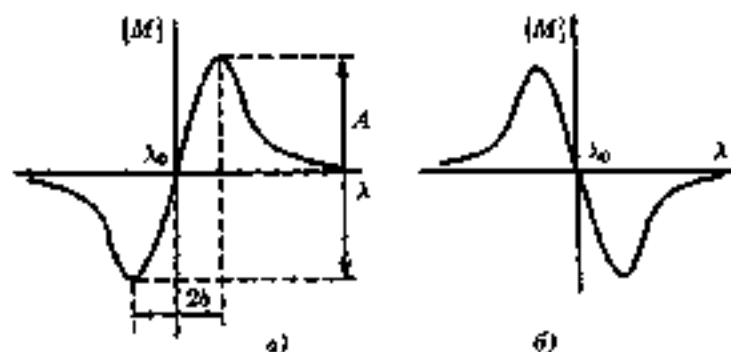


Рис. 23.11. Кривые ДОВ с положительным (а) и отрицательным (б) эффектом Коттона.

S-образные кривые ДОВ в области максимума полосы поглощения называются *эффектом Коттона*. Кроме знака кривой ДОВ параметрами эффекта Коттона являются длины волны для пика и впадины. Половина их разности называется *полурасширением эффекта Коттона* b , т. е.

$$b = \frac{1}{2}[\lambda(\text{пик}) - \lambda(\text{впад.})].$$

Для характеристики эффекта Коттона вводится также определение *молярной амплитуды* A , равной разности величин $[M]_{\lambda}^t$ для пика и впадины, т. е.

1) для положительных кривых ДОВ

$$A = [M]_{\lambda(\text{пик})}^t - [M]_{\lambda(\text{впад.})}^t, \quad A > 0;$$

2) для отрицательных кривых ДОВ

$$A = [M]_{\lambda(\text{впад.})}^t - [M]_{\lambda(\text{пик})}^t, \quad A < 0.$$

Обычно амплитуды A составляют величины порядка от сотен до десятков тысяч градусов. Поэтому часто используют приведенные величины амплитуд, уменьшенные в 100 раз.

Более полное квантомеханическое рассмотрение процесса взаимодействия излучения с веществом в области поглощения приводит к качественному согласованию экспериментальных и теоретических кривых ДОВ. При этом учитываются процессы возбу-

щения, вынужденного испускания и спонтанного излучения. В результате в уравнении (23.22) для вращательной поляризуемости β в знаменателе появляется комплексное число $i\gamma_{ki}\nu$, где γ_{ki} — положительная постоянная ($2\gamma_{ki} = \frac{1}{\tau} = A_{ki}$, τ — время жизни возбужденного состояния, A_{ki} — коэффициенты Эйнштейна спонтанного испускания¹⁾). Предполагается, что $\gamma_{ki} \ll \nu_{ki}$.

Таким образом, более точное выражение для β имеет следующий вид

$$\beta = \frac{1}{2\pi h} \sum R_{ik} / (\nu_{ki}^2 - \nu^2 + i\gamma_{ki}\nu). \quad (23.31)$$

Подстановка действительной части величины β в уравнение для молекулярного вращения $[M]$ как функции ν дает

$$[M]_{\nu}^R = \frac{24}{h} \cdot \frac{N_A}{60} \cdot \frac{n^2 + 2}{3} \left(\frac{\nu}{c}\right)^2 \sum_k \frac{R_{ik}(\nu_{ki}^2 - \nu^2)}{(\nu_{ki}^2 - \nu^2)^2 + \gamma_{ki}^2 \nu^2}. \quad (23.32)$$

Для $\nu = \nu_{ki}$ это уравнение приводит к $[M] = 0$. При положительных R_{ik} ($R_{ik} > 0$) знак $[M]$ определяется разностью $(\nu_{ki}^2 - \nu^2)$.

На основе эффекта Коттона можно оценить вращательную силу электронного перехода R_{ik} по параметру K , уравнения (23.30) или приближенно из произведения:

$$R_{ik} = A_{ik} b_{ik} \frac{0,36 \cdot 10^{-56}}{\nu_{ki}}.$$

Знак A_{ik} определяет знак R_{ik} .

При наличии нескольких эффектов Коттона получают более сложный характер кривых ДОВ (рис. 23.12).

Необходимо отметить, что характер кривых ДОВ подобен зависимости показателя преломления от длины волны (рис. 23.13). Для лучей с правой и левой круговой поляризацией показатели преломления n_r и n_l изменяются таким образом, что их разность $n_l - n_r$ воспроизводит эффект Коттона. Кривые $n_l(\nu)$ и $n_r(\nu)$ пересекаются при $\nu = \nu_{ki}$. Аномальный характер зависимости показателей преломления $n_l(\nu)$, $n_r(\nu)$ и угла вращения $\alpha(\nu)$, пропорционального $n_l(\nu) - n_r(\nu)$, также обусловлен спонтанным излучением при поглощении.

При конкретных исследованиях молекулярного вращения в области нескольких электронных переходов наблюдаются сложные

¹⁾ См. также гл. 13.

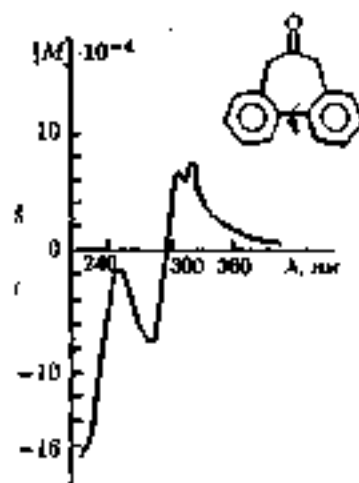


Рис. 23.12. Сложная кривая ДОВ с несколькими эффектами Коттона

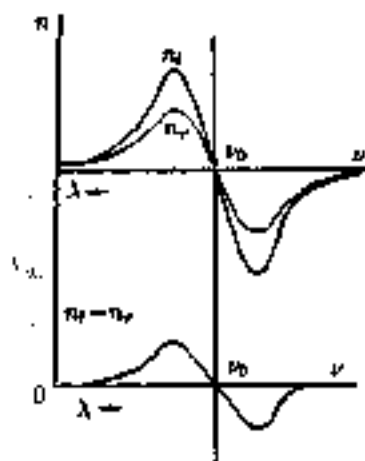


Рис. 23.13. Зависимость показателя преломления от частоты падающего излучения с правой (n_D) и левой (n_L) круговой поляризации (n_R — чистого поглощения)

кривые ДОВ. Для детального анализа результатов эксперимента необходимо выделить отдельные кривые ДОВ для каждого электронного перехода, т. е. выделить парциальных кривых. Большую помощь в таком различении может оказать спектр кругового дихроизма.

23.5. Принципиальная схема эксперимента

Блок-схема спектрополяриметра для изучения ДОВ показана на рис. 23.14. Источником света служит ксеноновая дуговая лампа высокого давления. Она обеспечивает высокоинтенсивный поток света в широком и непрерывном спектральном диапазоне от 185 до 600 нм. Большая интенсивность источника необходима, чтобы луч света эффективно прошел через последующие оптические среды. После монохроматора луч света с выделенной длиной волны направляется на кварцевый поляризатор, формирующий линейно поляризованный пучок света.

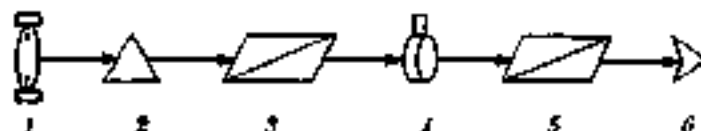


Рис. 23.14. Принципиальная схема эксперимента в методе ДОВ:

1 — коллимованная лампа; 2 — монохроматор; 3 — поляризатор; 4 — кристалл; 5 — анализатор; 6 — детектор

Поскольку схема измерения состоит в определении минимального, практически нулевого по интенсивности потока света после анализатора, используют модуляцию плоскости поляризации в ячейке Фарадея или простое качание поляризатора на несколько градусов около среднего значения. Ячейка Фарадея представляет кварцевый стержень внутри соленоида (см. гл. 29). Переменное магнитное поле соленоида приводит к колебаниям плоскости поляризации света.

После модуляции плоскости поляризации луч света проходит через кристалл с образцом, длина которой обычно составляет от 1 до 20 мм. Далее луч света попадает на анализатор и детектор-фотоумножитель. Электронно-механическая система обеспечивает автоматический поворот анализатора в скрещенное с поляризатором положение.

Точность измерения угла поворота плоскости поляризации оптически активным веществом составляет $\sim 0,003^\circ$. Особенность эксперимента по измерению ДОВ состоит в том, что при прохождении линейно поляризованного света через оптически активное вещество имеет место не только поворот плоскости поляризации. Вышедший из кристалла луч приобретает эллиптичность вследствие различного поглощения лучей с круговой поляризацией вправо и влево. Модуляция плоскости поляризации необходима также, чтобы учесть этот эффект.

Для проведения эксперимента по ДОВ необходимо использовать стандарты с известными молекулярными вращениями и исключить или учесть оптическую активность материала кристалла.

Метод ДОВ обладает высокой чувствительностью, поскольку для получения кривых ДОВ достаточно около 10^{-5} – 10^{-6} г вещества.

Круговой дихроизм

24.1. Поглощение лучей
с различной круговой поляризацией

Круговой дихроизм — явление различного поглощения двух лучей с правой и левой круговой поляризацией.

Феноменологическая теория распространения света через вещество с поглощением основана на комплексном представлении показателя преломления \bar{n} :

$$\bar{n} = n - i\kappa, \quad (24.1)$$

где n — действительный показатель преломления; κ — коэффициент поглощения.

Уравнение для волны в направлении z будет иметь вид

$$E = E_0 e^{i\omega(t - \frac{z}{c})} = E_0 e^{-\frac{\kappa z}{c}} e^{i\omega(t - \frac{z}{c})}. \quad (24.2)$$

Из уравнения (24.2) следует, что амплитуда прошедшего через вещество луча уменьшается пропорционально $\exp[-\frac{\kappa z}{c}]$. Поскольку интенсивность луча пропорциональна квадрату амплитуды, получаем закон Бугера — Ламберта — Бера для $x = d$:

$$I = I_0 \exp\left[-\frac{2\kappa d x}{c}\right]. \quad (24.3)$$

Выразим теперь поглощение или оптическую плотность A :

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \frac{4\pi}{\lambda} \kappa d \lg e. \quad (24.4)$$

Если введем молярный десятичный коэффициент экстинкции, л/(моль · см)

$$e = \frac{A}{Cd} = \frac{4\pi \kappa \lg e}{\lambda C}, \quad (24.5)$$

где C — концентрация, моль/л, то получим уравнение для I в виде

$$I = I_0 \cdot 10^{-eCd}. \quad (24.6)$$

Для лучей с правой и левой круговой поляризацией молярные коэффициенты экстинкции обозначаются ϵ_r и ϵ_l соответственно. Тогда имеем

$$I_r = I_0 \cdot 10^{-\epsilon_r c d} \quad \text{и} \quad I_l = I_0 \cdot 10^{-\epsilon_l c d}. \quad (24.7)$$

В оптически активной среде $\epsilon_r \neq \epsilon_l$. Поэтому при прохождении линейно поляризованного света через оптически активное вещество имеет место не только поворот плоскости поляризации света, но и круговой дихроизм. Поэтому прошедший свет обладает эллиптической поляризацией. Это новая важная характеристика луча света. Ее физический смысл состоит в следующем.

Амплитуды правого и левого лучей, прошедших через оптически активное вещество, будут различны и выражаются уравнениями, сходными с (23.9) и (23.10):

$$\mathcal{E}_r = \mathcal{E}_{0r} \left[\left\{ \cos \omega \left(t - \frac{nz + n_r d}{c} \right) \right\} i - \left\{ \sin \omega \left(t - \frac{nz + n_r d}{c} \right) \right\} j \right], \quad (24.8)$$

$$\mathcal{E}_l = \mathcal{E}_{0l} \left[\left\{ \cos \omega \left(t - \frac{nz + n_l d}{c} \right) \right\} i + \left\{ \sin \omega \left(t - \frac{nz + n_l d}{c} \right) \right\} j \right] \quad (24.9)$$

В уравнениях (24.8) и (24.9) амплитуды \mathcal{E}_{0r} и \mathcal{E}_{0l} исключают коэффициенты экстинкции соответственно:

$$\mathcal{E}_{0r} = \mathcal{E}_0 \exp \left[-\frac{\omega}{c} d \kappa_r \right] = \mathcal{E}_0 \exp \left[-\frac{2\pi}{\lambda} d \kappa_r \right]$$

и

$$\mathcal{E}_{0l} = \mathcal{E}_0 \exp \left[-\frac{2\pi}{\lambda} d \kappa_l \right].$$

После выхода лучей из вещества их сумма дает луч с эллиптической поляризацией. Если $\mathcal{E}_{0r} > \mathcal{E}_{0l}$, то вектор суммарной волны вращается влево (рис. 24.1). Поскольку частота вращения векторов \mathcal{E}_r и \mathcal{E}_l одинакова, но направление различно, максимальная амплитуда суммарного луча будет равна $\mathcal{E}_{0r} + \mathcal{E}_{0l}$, а минимальная амплитуда $\mathcal{E}_{0r} - \mathcal{E}_{0l}$.

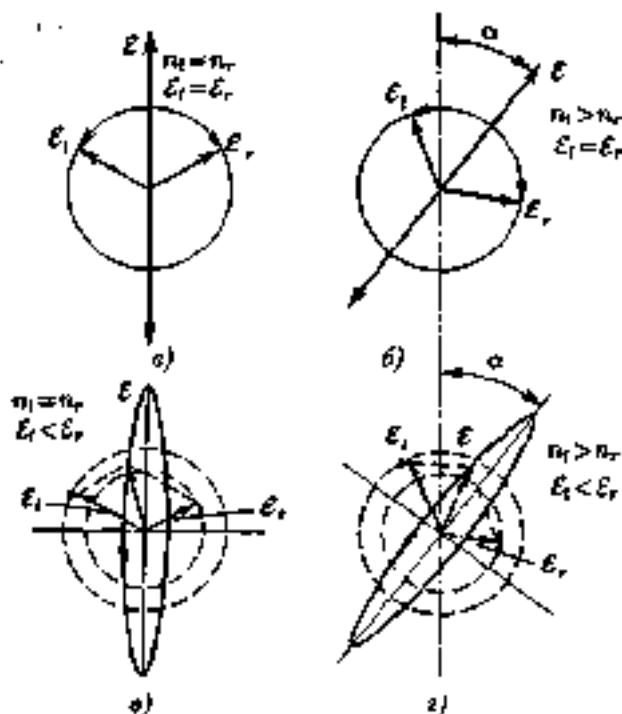


Рис. 24.1. Схемы возникновения эллиптичности:

а — линейно поляризованный луч вдоль оси z ; б — линейно поляризованный луч после прохождения через оптически активное вещество (без кругового дихроизма); в — эллиптически поляризованный луч вдоль оси z ; г — эллиптически поляризованный луч после прохождения через оптически активное вещество (с круговым дихроизмом)

Эллиптичностью называют величину θ , равную отношению мачов амплитуды к большой:

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{\varepsilon_{0r} - \varepsilon_{0i}}{\varepsilon_{0r} + \varepsilon_{0i}}. \quad (24.10)$$

Угол θ очень мал по величине. Поэтому $\operatorname{tg} \theta \approx \theta$ и

$$\theta \approx \frac{\varepsilon_{0r} - \varepsilon_{0i}}{\varepsilon_{0r} + \varepsilon_{0i}} = \frac{\exp(-\frac{2\pi}{\lambda} dx_r) - \exp(-\frac{2\pi}{\lambda} dx_i)}{\exp(-\frac{2\pi}{\lambda} dx_r) + \exp(-\frac{2\pi}{\lambda} dx_i)}. \quad (24.11)$$

Сокращая на $\exp(-\frac{2\pi}{\lambda}d(x_i - x_r))$, получаем

$$\theta \cong \frac{1 - \exp\left[-\frac{2\pi}{\lambda}d(x_i - x_r)\right]}{1 + \exp\left[-\frac{2\pi}{\lambda}d(x_i - x_r)\right]} = \operatorname{th} \frac{\pi}{\lambda}d(x_i - x_r). \quad (24.12)$$

Так как $x_i - x_r \ll 1$ (редко больше 10^{-6} – 10^{-7}), то при разложении в ряд упростим выражение для θ :

$$\theta = \frac{\pi}{\lambda}d(x_i - x_r). \quad (24.13)$$

Это уравнение можно положить на уравнение Френеля (23.14). Молярная эллиптичность для оптической плотности имеет следующее выражение:

$$\left[\theta\right] = \frac{\theta}{l} \cdot \frac{M}{C'} \cdot \frac{180}{\pi}, \quad (24.14)$$

где l — длина кюветы, d ($i = 0, 1, d$); C' — концентрация, выраженная числом граммов вещества в 100 мл раствора.

Существует связь между молярной эллиптичностью и молярным коэффициентом эллиптичности. При использовании равенства $C' = 10 C/M$, моль/л, можно получить:

$$\left[\theta\right] = \left(\frac{\ln 10}{4}\right) \frac{10C}{C'} M \left(\frac{180}{\pi}\right) \Delta\epsilon = 2,303 \frac{18000}{4\pi} \Delta\epsilon = 3300 \Delta\epsilon. \quad (24.15)$$

Для измерения эллиптичности необходимо определять отношения интенсивности луча в двух перпендикулярных направлениях. При этом различие в интенсивности очень большое, что вызывает практические трудности измерений. Величина $\Delta\epsilon$ непосредственно связана с основными определениями кругового дихроизма и общими характеристиками спектров поглощения.

Коэффициенты ϵ_i и ϵ_r , так же, как и средний молярный коэффициент поглощения $\epsilon = \frac{\epsilon_i + \epsilon_r}{2}$, имеют сходную по форме зависимость от частоты. В разумном приближении зависимость $\Delta\epsilon(\nu)$ описывается гауссовой формой:

$$\Delta\epsilon = \Delta\epsilon_0 \exp\left[-\left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_0}\right)^2\right], \quad (24.16)$$

где $\Delta\nu_0$ характеризует полуширину полосы; $\Delta\epsilon_0$ — дихроичное поглощение в максимуме полосы.

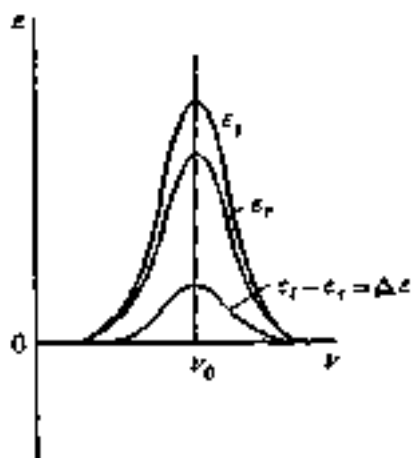


Рис. 24.2. Гауссова зависимость (в определенном приближении) молярного коэффициента эллиптичности для лучей с круговой поляризацией ϵ_1 и ϵ_2 и их разности $\Delta\epsilon$ от частоты падающего света ($\epsilon_1 > \epsilon_2$)

В связи с единственностью связи ν и λ зависимость $\Delta\epsilon(\lambda)$ будет несколько отличаться от $\Delta\epsilon(\nu)$. Некоторые исследователи предпочитают гауссову форму для $\Delta\epsilon(\lambda)$.

Если в молекуле имеется несколько оптически активных переходов, то соблюдается правило аддитивности

$$|\theta| = \sum_i |\theta_i| \quad \text{и} \quad \Delta\epsilon = \sum_i \Delta\epsilon_i, \quad (24.17)$$

где $|\theta_i|$ и $\Delta\epsilon_i$ — парциальные молекулярные величины для i -того перехода.

Наглядно зависимость $\Delta\epsilon(\nu) = \epsilon_1(\nu) - \epsilon_2(\nu)$ показана на рис. 24.2. Если каждая из кривых $\epsilon_1(\nu)$ и $\epsilon_2(\nu)$ имеет гауссову форму и отличается существенно только высотой пика, то их разность будет также иметь гауссову форму.

Общая картина прохождения линейно поляризованного света через вещество может быть представлена как средняя для правого и левого лучей в соответствии с уравнением

$$I = I_0 e^{-2kfd} = \frac{I_0}{2} \left(e^{-k_+ \kappa_+ d} + e^{-k_- \kappa_- d} \right). \quad (24.18)$$

Преобразуем уравнение (24.18), используя средний коэффициент $\kappa_{cp} = (\kappa_1 + \kappa_2)/2$,

$$\begin{aligned} I &= I_0 e^{-\frac{1}{2} d \kappa_{cp}} \frac{1}{2} \left(e^{\frac{1}{2} d (\kappa_1 - \kappa_2)} + e^{-\frac{1}{2} d (\kappa_1 - \kappa_2)} \right) \\ &= I_0 \exp \left(-\frac{d \kappa_{cp}}{\lambda} \right) \operatorname{ch} \left[\frac{2\pi}{\lambda} d (\kappa_1 - \kappa_2) \right]. \end{aligned} \quad (24.19)$$

В большинстве случаев круговой дихроизм мал, т. е. $\operatorname{ch} \left[\frac{2\pi}{\lambda} d (\kappa_1 - \kappa_2) \right] \approx 1$. Поэтому в обычных спектрофотометрических исследованиях коэффициент экстинкции равен среднему коэффициенту κ_{cp} . Для изучения кругового дихроизма необходимы специальные исследования поглощения лучей с определенной круговой поляризацией.

24.2. Связь кругового дихроизма и вращательной силы перехода

Ранее было показано, что феноменологическая теория распространения света позволяет при введении комплексного показателя преломления рассматривать два явления: вращение плоскости поляризации и круговой дихроизм. Такой же подход возможен и на более глубокой физической основе. Комплексная величина показателя преломления означает, что поляризуемость молекулы является также комплексной величиной.

Поскольку вращение плоскости поляризации обусловлено на молекулярном уровне вращательной поляризуемостью β , также можно перейти к обобщению этого явления, представляя величину β как комплексную:

$$\beta = \beta' + i\beta''.$$

Тогда и угол вращения α является комплексной величиной:

$$\alpha = \alpha' + i\alpha''.$$

Мнимая часть α дает эллиптичность

$$\alpha'' = -\theta = \frac{180}{\pi} \cdot \frac{dN}{\epsilon_0} \cdot \frac{n^2 + 2}{3} \beta'' \left(\frac{\omega}{c} \right)^2. \quad (24.20)$$

При этом учтено, что вклады от изменений магнитной индукции и электрического поля во времени равны и суммируются. Величину β'' можно получить на основе квантовой теории (уравнение 23.31), что дает:

$$\beta'' = -\frac{1}{3\pi\hbar} \sum_k R_{ik} \gamma_{ki} \nu / [(\nu_{ki}^2 - \nu^2)^2 + \gamma_{ki}^2 \nu^2]. \quad (24.21)$$

Из уравнения (24.20) и (24.21) получаем выражение для зависимости эллиптичности от вращательной силы

$$\theta = \frac{240}{\hbar c^2} \cdot \frac{dN}{\epsilon_0} \cdot \frac{\pi^2 + 2}{3} \sum_k R_{ik} \nu^3 / [(\nu_{ki}^2 - \nu^2)^2 + \gamma_{ki}^2 \nu^2] \quad (24.22)$$

или для молярной эллиптичности, используя уравнение (23.26а),

$$[\theta]_\lambda = \frac{24}{\hbar c^2} \cdot \frac{N_A}{\epsilon_0} \cdot \frac{\pi^2 + 2}{3} \sum_k R_{ik} \gamma_{ki} \nu^3 / [(\nu_{ki}^2 - \nu^2)^2 + \gamma_{ki}^2 \nu^2]. \quad (24.23)$$

Чтобы найти связь вращательной силы R_{ik} с интегральными характеристиками экспериментально получаемых данных $\Delta\epsilon$ как функция ν , проведем интегрирование дроби $[\theta]_\lambda/\nu$:

$$\int_0^\infty [\theta]_\lambda/\nu d\nu = \frac{24}{\hbar c^2} \cdot \frac{N_A}{\epsilon_0} \sum_k R_{ik} \gamma_{ki} \int_0^\infty \frac{\nu^2}{(\nu_{ki}^2 - \nu^2)^2 + \gamma_{ki}^2 \nu^2} d\nu. \quad (24.24)$$

При интегрировании уравнения (24.23) обычно пренебрегают зависимостью ν от ν , так как в основном этот член обусловлен растворителем, который не поглощает в области поглощения исследуемого вещества.

Интеграл в уравнении (24.24) преобразуется следующим образом при замене $\nu^2 = \epsilon$:

$$\int_0^\infty \frac{[\theta]_\lambda}{\nu} d\nu = \frac{24}{\hbar c^2} \cdot \frac{N_A}{\epsilon_0} \cdot \frac{\pi}{2} \sum_k R_{ik} = \frac{12\pi}{\hbar c^2} \cdot \frac{N_A}{\epsilon_0} \sum_k R_{ik}.$$

Выразим теперь вращательную силу для одного перехода:

$$R_{ik} = \frac{\hbar c^2}{12\pi} \cdot \frac{\epsilon_0}{N_A} \int_0^\infty \frac{[\theta]_\lambda}{\nu} d\nu. \quad (24.25)$$

Учитывая равенство (24.15), получим

$$R_{\text{тн}} = 265 \frac{hc^2}{\pi N_A} \epsilon_0 \int_0^{\infty} \frac{\Delta \epsilon(\nu)}{\nu} d\nu. \quad (24.26)$$

Если используем гауссову форму для $\Delta \epsilon(\nu)$ согласно уравнению (24.16), то найдем очень простую зависимость $R_{\text{тн}}$ от параметров дихроичной кривой $\Delta \epsilon(\nu)$:

$$R_{\text{тн}} = 265 \frac{hc^2}{\pi N_A} \epsilon_0 \sqrt{\frac{\pi}{2}} \cdot \frac{\Delta \epsilon_{\text{тн}} \Delta_{\text{тн}}}{\nu_{\text{тн}}} = 1,25 \cdot 10^{-21} \frac{\Delta \epsilon_{\text{тн}} \Delta_{\text{тн}}}{\nu_{\text{тн}}}. \quad (24.27)$$

Таким образом, из экспериментальных измерений полосы дихроичного поглощения можно найти вращательную силу электронного перехода, являющуюся характеристикой электронного перехода молекулы.

24.3. Схема эксперимента.

Формирование лучей с круговой поляризацией

Проблема измерения кругового дихроизма, т. е. измерение $\Delta \epsilon = \epsilon_l - \epsilon_r$, состоит в том, что эксперимент проводится в области полосы поглощения, а отношение $\Delta \epsilon / \epsilon$ (ϵ — коэффициент экстинкции) — очень малая величина. Для выполнения эксперимента необходимо формирование лучей с круговой поляризацией для заданной длины волны.

В настоящее время эти проблемы решены различными способами. Повышены интенсивность источников излучения и чувствительность детекторов. По существу, эти части установок для кругового дихроизма могут быть одинаковыми с таковыми в спектрополяриметрах для измерений дисперсии оптического вращения. В связи с тем, что неизвестно такое дихроичное вещество, для которого один из коэффициентов поглощения ϵ_l или ϵ_r был бы очень мал, принципиальным является узел прибора для формирования лучей с круговой поляризацией. Для этого используется так называемая четвертьволновая пластинка.

Если линейно поляризованный луч падает на двулучепреломляющую четвертьволновую пластинку, то он разлагается на два луча во взаимно перпендикулярных направлениях (рис. 24.3).

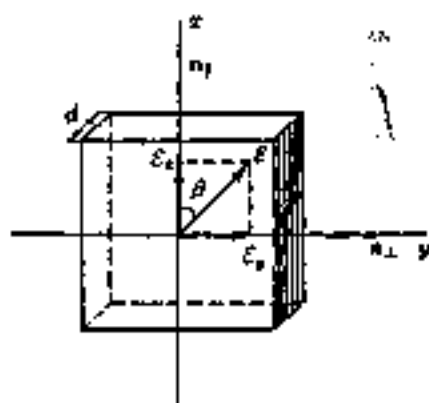


Рис. 24.3. Разложение падающего линейно поляризованного луча E с помощью четвертьволновой пластинки:

ось x параллельна оптической оси кристалла. Электрическое поле волны расположено под углом β к оси x ; выберем $\beta = \frac{\pi}{4}$

Оптические пути лучей с перпендикулярной поляризацией, определяемые произведением толщины пластинки d на показатель преломления для каждого из лучей, например, параллельного оси n_{\parallel} и, соответственно, перпендикулярного n_{\perp} этой оси пластинки, должны различаться на величину $\pm \frac{\lambda}{4}$, т. е.

$$n_{\parallel}d - n_{\perp}d = \pm \frac{\lambda}{4} = d\Delta n. \quad (24.28)$$

В этом случае два выходящих линейно поляризованных луча имеют разность фаз $\frac{\pi}{2}$, что и обуславливает формирование луча с круговой поляризацией.

В качестве четвертьволновой пластинки служит пластинка кристалла, вырезанная параллельно оптической оси (рис. 24.3). Если луч света распространяется вдоль оси z и падает на пластинку под углом β к оси x , то можно принять, что линейно поляризованный луч представляет результат сложения линейно поляризованных лучей по осям x и y (левая система координат). Амплитуды лучей вдоль x и y будут равны соответственно

$$E_{0x} = E_0 \cos \beta \quad \text{и} \quad E_{0y} = E_0 \sin \beta. \quad (24.29)$$

Тогда волны вдоль x и y , прошедшие сквозь пластинку с показателями преломления n_x и n_y , будут соответствовать уравнениям:

$$E_x = E_0 \cos \beta \cos \omega \left(t - \frac{n_x d}{c} \right), \quad (24.30)$$

$$\mathcal{E}_y = \mathcal{E}_0 \sin \beta \cos \omega \left(t - \frac{n_2 d}{c} \right) = \mathcal{E}_0 \sin \beta \cos \left[\omega \left(t - \frac{n_2 d}{c} \right) - \varphi \right].$$

Разность фаз двух лучей определяется величиной

$$\varphi = \frac{\omega(n_1 - n_2)d}{c} = \frac{2\pi\nu}{c} \Delta n d = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n d. \quad (24.31)$$

Если $\Delta n d = \frac{\lambda}{4}$, то $\varphi = \frac{\pi}{2}$. Для $\beta = \frac{\pi}{4}$ амплитуды \mathcal{E}_{0x} и \mathcal{E}_{0y} становятся равны между собой и уравнения для лучей существенно упрощаются. Если время отсчитывать с момента выхода лучей из пластинки, то получим два луча:

$$\mathcal{E}_x = \frac{\sqrt{2}}{2} \mathcal{E}_0 \cos \omega t \quad \text{и} \quad \mathcal{E}_y = \frac{\sqrt{2}}{2} \mathcal{E}_0 \sin \omega t. \quad (24.32)$$

Как показано ранее, сумма двух плоскополяризованных лучей с одинаковыми амплитудами и разностью фаз в $\frac{\pi}{2}$ дает луч с круговой поляризацией. Изменение знака β на $-\frac{\pi}{4}$ изменяет знак у амплитуды \mathcal{E}_y и, следовательно, направление круговой поляризации (рис. 24.4). Измерение дощечки при различных ориентациях падающего линейно поляризованного луча позволяет определить Δn , т. е. круговой дихроизм.

Теперь необходимо получить лучи с круговой поляризацией при разных длинах волн. Это означает, что для заданных вели-

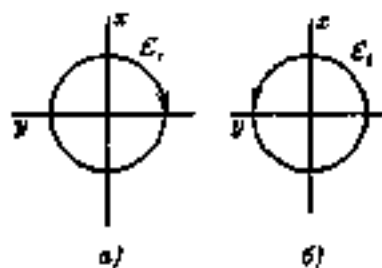


Рис. 24.4. Проекция траектории луча в направлении распространения x после прохождения через четвертьволновую пластинку:

а — круговая поляризация вправо ($\mathcal{E}_x = \frac{\sqrt{2}}{2} \mathcal{E}_0 \cos \omega t$; $\mathcal{E}_y = -\frac{\sqrt{2}}{2} \mathcal{E}_0 \sin \omega t$);

б — круговая поляризация влево ($\mathcal{E}_x = \frac{\sqrt{2}}{2} \mathcal{E}_0 \cos \omega t$; $\mathcal{E}_y = \frac{\sqrt{2}}{2} \mathcal{E}_0 \sin \omega t$).

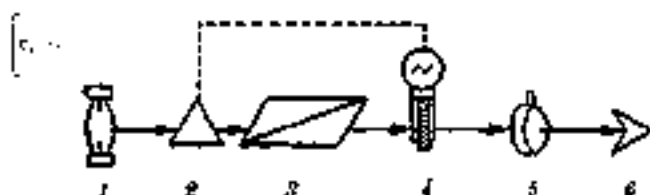


Рис. 24.5. Принципиальная схема измерений КД.

1 — ксеноновая лампа, 2 — монохроматор; 3 — поляризатор; 4 — четвертьволновая пластинка; 5 — кванта, 6 — детектор

чи λ должна быть соответствующая толщина d с учетом зависимости $\Delta n(\lambda)$:

$$d(\lambda) = \frac{\lambda}{4\Delta n(\lambda)} \quad (24.33)$$

Чтобы сохранить разность фаз, можно увеличить толщину в $2k + 1$ раз (k — целое число). Возникающие технические проблемы решаются несколькими способами. Так, используется система тонких призматических пластинок из кварца, которые могут скользить друг относительно друга, чтобы изменялась толщина d в соответствии с уравнением (24.33). Иной способ получения четвертьволновой пластинки с $d(\lambda)$ состоит в использовании электрооптического эффекта Показея.

Если из одноосного кристалла вырезана пластинка перпендикулярно его оси (рис. 24.5), то электрическое поле, приложенное к плоскостям пластинки, вызывает появление двулучепреломления — различия показателей преломления вдоль осей x и y (n_x и n_y). Это различие не зависит от толщины пластинки, а определяется длиной волны света и величиной приложенного напряжения. Обычно используется кристалл дигидрофосфата аммония (ДФА). В качестве прозрачного электрода применяют тонкий слой глицерина, прикрываемого пластинкой из плавленого кварца.

В отсутствие электрического поля пластинка ДФА изотропна. Синусоидальное поле изменяет поляризацию падающего линейно поляризованного света, например, от круговой вправо до круговой влево.

Схема прибора для измерения кругового дисперсизма показана на рис. 24.5. Источником света служит ксеноновая лампа высокого давления. Далее луч света проходит монохроматор и поляризатор. После формирования луча с круговой поляризацией в блоке

четвертьволновой пластинки он пропускается через кювету с веществом. Поглощение регистрируется фотоумножителем и далее записывается системой. Для каждого значения ν (или λ) в интервале λ от 185 до 600 нм получают I_i, I_r, I_0 и, соответственно, $\varepsilon_i, \varepsilon_r$ и ε или $\Delta\varepsilon(\nu) = \varepsilon_i(\nu) - \varepsilon_r(\nu)$ и ε . Обычно измеряют $\Delta\varepsilon(\nu)$. При этом

$$\Delta\varepsilon = \frac{\Delta A}{C d}, \quad (24.34)$$

где $\Delta A = A_i - A_r$ — разность оптических плотностей для лучей i и r .

Чувствительность прибора для измерения кругового дихроизма должна быть значительно выше, чем обычного спектрофотометра, так как разности оптических плотностей очень малы ($\Delta A \ll A_{cp}$). Также высокие требования предъявляются к материалам кювет. Широко используется кварц, обработанный специальным термическим способом. Недопустимы механические напряжения кварцевых стекол.

В настоящее время существуют комбинированные приборы, предназначенные для съемки кривых ДОВ в КД. При соответствующей настройке можно получать спектры УФ.

Экспериментально наблюдаемые кривые КД для отдельной полосы имеют действительно гауссову форму (см. рис. 24.2), положение максимума которых соответствует электронному переходу.

Применение спектрополяриметрии в химии

25.1. Общие вопросы использования методов ДОВ и КД

Методы ДОВ и КД практически используются совместно. Задачи, решаемые этими методами, являются в основном общими и состоят в определении:

- 1) абсолютных конфигураций органических и комплексных соединений;
- 2) химического строения, т. е. взаимного расположения атомов и групп атомов в молекуле;
- 3) конформации молекулы или ее фрагментов, например конформации металлоцикла в комплексном соединении;
- 4) характеристик электронных переходов;
- 5) характеристик взаимодействия хиральных молекул с молекулами растворителя, специфическими реагентами и т. п.;
- 6) качественного и количественного состава веществ (аналитические приложения).

Сравнение возможностей ДОВ и КД показывает, что принципиально они одинаковы, однако имеются и некоторые отличия. Для ДОВ характерно проявление вклада вращения вдали от электронных переходов. Поэтому ДОВ — более эффективный метод обнаружения слабой оптической активности химически чистого вещества, по сравнению с КД, и его предпочтительнее использовать в аналитических целях. Из-за «фоновых» эффектов кривые ДОВ приобретают «индивидуальность» и служат удобным инструментом для идентификации. Спектры ДОВ находят применение при изучении кинетики процессов. По аналогии с известными точками в спектрах поглощения наблюдают эквивалентные точки на нулевой линии ДОВ в процессе, например, рацемизации (общие точки пересечения кривых удельного вращения $[\alpha]_D^t$, см. на рис. 25.1).

Круговой дихроизм близок по природе к электронным спектрам поглощения. В отличие от ДОВ кривая КД имеет относительно более простую гауссову форму максимума (положительного или отрицательного). Это облегчает определение длины волны поглощения и при перекрытии нескольких максимумов облегчает разде-

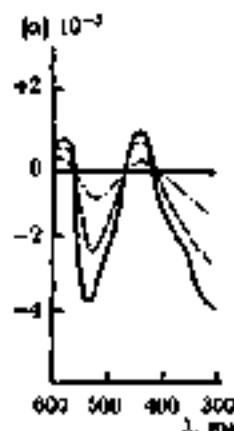


Рис. 25.1. Кривые ДОВ для $(-)[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$, наблюдаемые в процессе рацемизации:

— — — — — начальная кривая; — — — — кривая, полученная через 20 мин; - · - · - кривая, полученная через 50 мин

ление сложной кривой на отдельные составляющие. Поэтому для спектроскопических целей предпочитают использовать метод КД, особенно для комплексных соединений. Полосы кривых КД обладают меньшей шириной, чем полосы электронных спектров, в связи с тем, что некоторые колебания, вносящие значительный вклад в электронно-колебательные спектры, неэффективны для явления оптической активности.

Разрешение спектров УФ, КД и ДОВ можно расположить в таком порядке: КД > ДОВ > УФ. Спектры УФ обладают меньшим разрешением из-за значительного числа перекрывающихся полос электронно-колебательных переходов.

Кривые КД более удобны для расчета силы вращения электронного перехода, которая количественно характеризует оптическую активность.

Образно сравнивают ДОВ с инфракрасной спектроскопией, а КД с электронными спектрами поглощения.

25.2. Эмпирические закономерности.

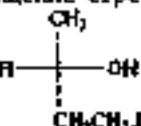
Правила Брюстера и октаэтов

Поскольку в настоящее время отсутствуют возможности строгого расчета волновых функций молекул, использование методов ДОВ и КД основано в основном на эмпирических закономерностях и правилах. Наиболее общими правилами являются следующие.

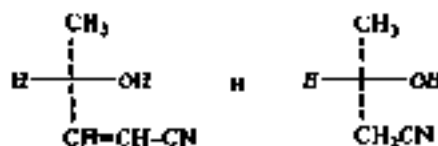
1. **Правило обозначения Фрейдленберга.** Если два асимметрично построенных диссимметричных соединения претерпевают одинаковые химические изменения, являющиеся следствием оптического вращения в одном и том же направлении, то оба соединения, во всей вероятности, имеют одну и ту же конфигурацию.

2. **Правило оптической суперпозиции Вант-Гоффа.** Асимметрические атомы замещают вклады независимые вклады в общее молекулярное вращение, равное сумме этих вкладов.

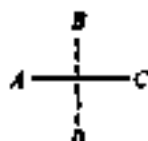
3. **Вспомогательное правило Чуткина — Куна — Фрейдленберга.** Знак оптического вращения определяется близчайшим окружением асимметрического центра. Заместители, находящиеся на значительном расстоянии, могут изменить величину, но не знак вращения. В гомологическом ряду молекулярное вращение стремится к предельному значению. Так, для карбинолов



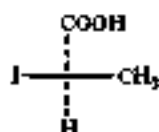
(X = H, Br, CONH₂ и др.) наблюдается правое вращение. Но введение заместителя с новой полосой поглощения, расположенного вблизи асимметрического центра, может изменить знак вращения, как, например, в карбинолах, показывающих левое вращение:



4. **Правило Брюстера.** На основе спиральной модели Дж. Брюстера предложено правило, связывающее относительную величину поляризуемости с знаком вращения при D-линии натрия для определенной абсолютной конфигурации. Это правило формулируется следующим образом: асимметрический атом X в абсолютной конфигурации, изображенной схематически с рядом заместителей A, B, C и D:



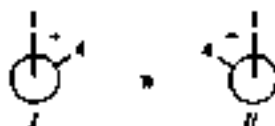
является правообращающим, если полярizуемости заместителей уменьшаются в порядке $A > B > C > D$. Например, в молекуле подопропионовой кислоты



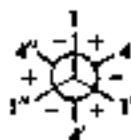
имеет место уменьшение рефракций, пропорциональных величинам полярizуемостей, в следующем порядке: I (13,954) > COOH (7,226) > CH₃ (5,719) > H (1,028), который и определяет правое вращение.

Используя таблицы рефракций атомов и групп атомов, а также экспериментальные данные о знаке вращения для D-линии натрия, возможно предсказать абсолютную конфигурацию молекул.

Для сложных молекул, в которых оптическая активность возникает вследствие определенных конформационных особенностей, изменяющих симметрию молекулы, необходимо учитывать форму звеньев цепи, соответствующих правой и левой спирали. Простейший фрагмент такой цепи включает три звена, представляющих связь между атомами и расположенных в *гош*-конформации. Если движение вдоль звеньев от ближайшего конца фрагмента к дальнему совершается по часовой стрелке, то такая цепь будет правообращающей и правообращающей. Движение против часовой стрелки соответствует левой спирали (левое вращение). Для трех звеньев $^4_3-2^1$ правая спираль (правое вращение) и левая спираль (левое вращение) показаны проекциями Ньютона I и II соответственно.



Для молекулы с тетраэдрическим центральным атомом 2 и 3 следует учитывать шесть *гош*-конфигураций, создающих относительные *гош*-положения заместителей:



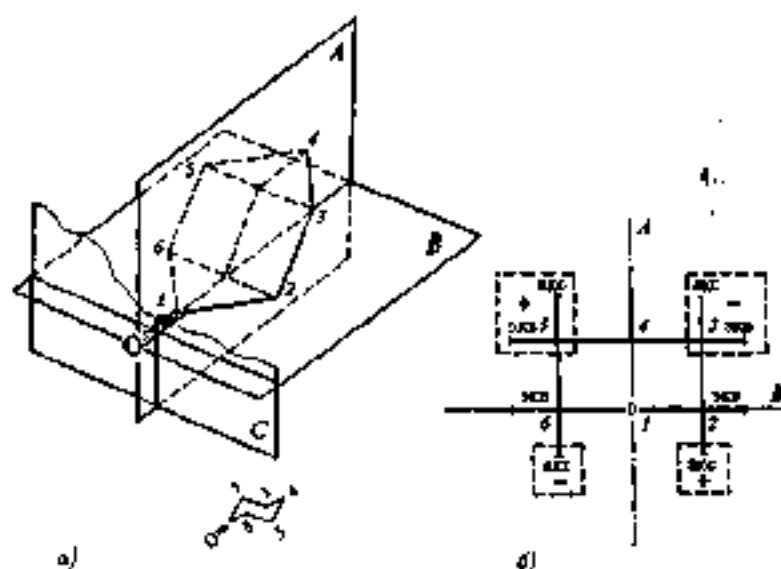


Рис. 25.2. Правило октантов для производных циклогексанона: а — стереопроjection плоскостей A , B , C выделено; октанты относительно связи $C=O$; б — вид сверху на задние октанты (акс — аксиальный, экв — экваториальный)

Молярное вращение представляет сумму вкладов от всех шести конформаций, пропорциональных их рефракциям. Брюстером также используется уравнение для количественной оценки молярного вращения семи-конформаций на основе модели спирали.

Следует еще раз отметить, что указанные правила относятся к оптической активности вдали от полосы поглощения.

Б. Правило октантов. Одно из наиболее важных проявлений оптической активности связано с внутренней симметрией хромофора, например $C=O$, который находится в асимметричном окружении. Большой экспериментальный материал для производных циклогексанона позволял сформулировать правило октантов, каждающее очень широкое применение в развитии для других классов соединений. Оно связывает знак эффекта Коттона с положениями замещающих групп по отношению к карбонильной группе. На рис. 25.2 показано расположение четырех октантов, заданных плоскостями A , B и C , пересекающимися в точке на связи $C=O$.

Плоскость *A* является плоскостью симметрии цикла. В плоскости *B* находится карбонильная группа с двумя атомами углерода цикла C_2 и C_6 . Плоскость *C* перпендикулярна плоскостям *A* и *B*, пересекает связь $C=O$ и выделяет четыре октанта, называемых задними. Проводя со стороны карбонильной группы на задние октанты позволяет удобно представить влияние заместителей на знак вращения. Так, аксиальные и экваториальные заместители у атома *3* приводят к отрицательному эффекту Коттона, а у атома *5* — к положительному. Экваториальные заместители у атомов *2* и *6* не влияют на оптическую активность. Аксиальные заместители у атома *3* вызывают вращение вправо (положительное), а у атома *5* — влево (отрицательное). Заместители у атома *4* не влияют на оптическую активность.

Если предположить аддитивность влияния заместителей, то вращательная сила может быть представлена алгебраической суммой вкладов заместителей.

Правила октантов применяют также к циклобутанам, циклопентанам и циклогексанам.

Для ряда классов соединений найдены специальные правила, позволяющие свести стереохимию и знак эффекта Коттона (оптатное правило для хиральных моносолефилов, секторное правило без бензоатов и лактонов, правило квадрантов для ароматического хромофора с асимметрическим центром в безильном положении и т. п.).

25.3. Примеры использования ДОВ и КД

25.3.1. Определение абсолютной конфигурации

Проблема биосинтеза непосредственно связана с оптической активностью соединений, обусловленной их хиральностью. Поэтому определение абсолютной конфигурации представляет очень важную задачу, для решения которой неоценима роль правила октантов, так как оно позволяет обойтись без экспериментального изучения родственных соединений (сравнительный метод).

Так, в молекуле (+)-8-метилпирриданона-5, вращающей вправо, имеются два асимметрических центра $C(8)$ и $C(9)$ (рис. 25.3). Доказано специальными методами транс-сочленение колец. Однако такому сочленению соответствуют две конфигурации молекулы (рис. 25.3, а, б), которые различаются лишь положением пятичлен-

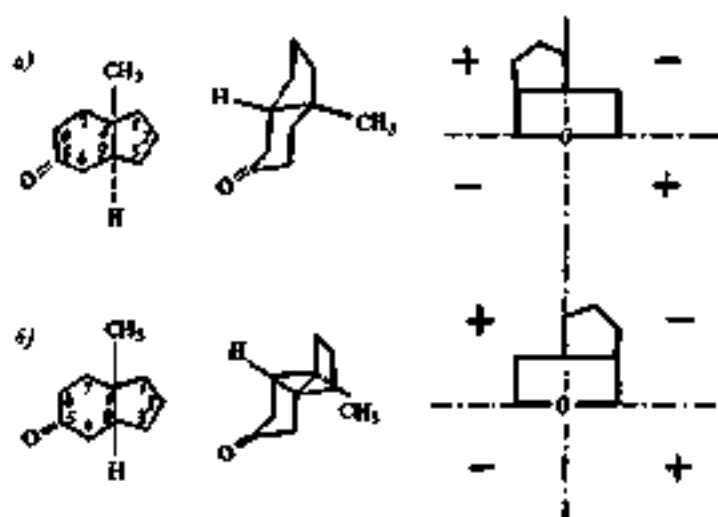


Рис. 25.3. Модели абсолютных конфигураций транс-8-метилциклоhexанона-5

лого цикла по отношению к плоскости симметрии циклотексанового фрагмента. В конфигурации на рис. 25.3, а пятичленный цикл расположен слева от этой плоскости, а в конфигурации на рис. 25.3, б — справа. В соответствии с остантыми диаграммами только конфигурация а дает положительное вращение. Следовательно, реализуется абсолютная конфигурация а.

25.3.2. Доказательство конформационной подвижности.

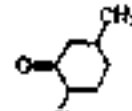
Влияние полярности растворителя

При хлорировании (+)-3-метилциклогексанола



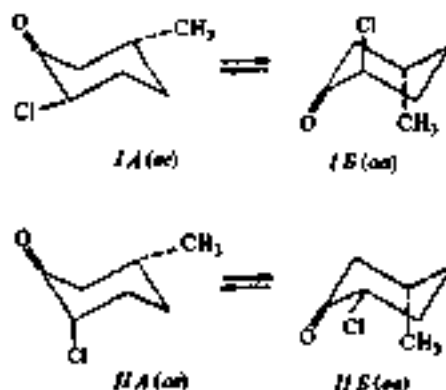
получают

моноклорпроизводное 2-хлор-5-метилциклогексанола:



Строение доказано химическими методами. Однако при конформации кресла возможны два оптических изомера, существующих в

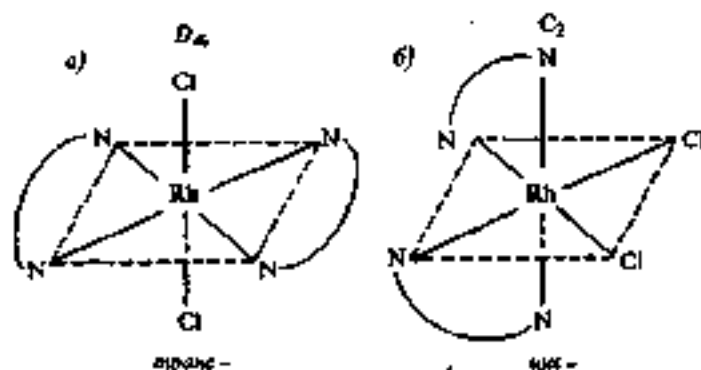
двух конформациях, попарно переходящих один в другой при инверсии цикла:



ИК и УФ спектры этого соединения в октановом растворе согласуются с экваториальным расположением связи C—Cl, т. е. с изомерами *1B* и *2A*. Отрицательный эффект Коттона доказывает конформацию *1B*. Для изомера *2A* в соответствии с правилом октаэдов следовало ожидать положительный эффект Коттона. Поскольку конформеры *1A* и *1B* обладают разной полярностью, растворители могут изменять равновесие между ними. Так, при переходе от неполярного растворителя — октана к полярному растворителю — метиловому спирту наблюдается изменение знака эффекта Коттона. Это подтверждает конформационную подвижность циклогексановых систем.

25.3.3. Неследственные комплексных соединений

Транс- и цис-изомеры комплексов. Постепенным примером использования спектродиплометрии в стереохимии координационных соединений является определение цис- и транс-изомеров в октаэдрических комплексах с двумя бидентатными лигандами типа этилендиамина (en), например, $[Rh(en)_2Cl_2]^+$. Транс-конфигурация имеет центр и плоскость симметрии и поэтому оптически неактивна (рис. 25.4, а). В цис-изомере отсутствуют эти элементы симметрии, т. е. эта молекула диссимметрична и оптически активна (рис. 25.4, б).

Рис. 25.4. Изомеры иона $[\text{Rh}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$

Отнесение полос поглощения с использованием КД. В связи с различием правил отбора в электронных спектрах поглощения и, например, в спектрах кругового дихроизма можно провести отнесение электронных переходов при использовании данных обоих методов. Так, октаэдрические комплексы Co^{3+} типа $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ имеют две характерные полосы поглощения: $\sim 21\,400$ и $\sim 29\,000\text{ см}^{-1}$ с очень высокой интенсивностью ($\lg \epsilon \approx 2$).

Правила отбора (см. гл. 13) запрещают электронные переходы между d -уровнями свободного атома или иона, т. е. $d \rightarrow d$ -переходы, поскольку d -АО имеют центр симметрии. В электронных спектрах centrosymmetric ионов и молекул запрещены переходы типа $g \rightarrow g$ и $u \rightarrow u$; разрешены только переходы $g \rightarrow u$.

Однако несимметричные колебания лигандов или несимметричное окружение центрального иона металла приводит к нарушению этих правил и появлению линий поглощения. Так, для конфигурации d^6 , которую имеет ион Co^{3+} , в сильном октаэдрическом поле лигандов все электроны спарены и находятся на трижды вырожденном¹⁾ уровне t_{2g} . Электронная конфигурация t_{2g}^6 в соответствии с правилами теории групп образует состояние ${}^1A_{1g}$, т. е. синглетное полностью симметричное состояние.

При поглощении кванта излучения возможен переход одного электрона на более высокий уровень, которым является дважды

¹⁾ Часто трижды вырожденные состояния (уровни), особенно в колебательной спектроскопии, но иногда и в электронной (см. гл. 9), обозначают функциями $f(F)$ и (T) .

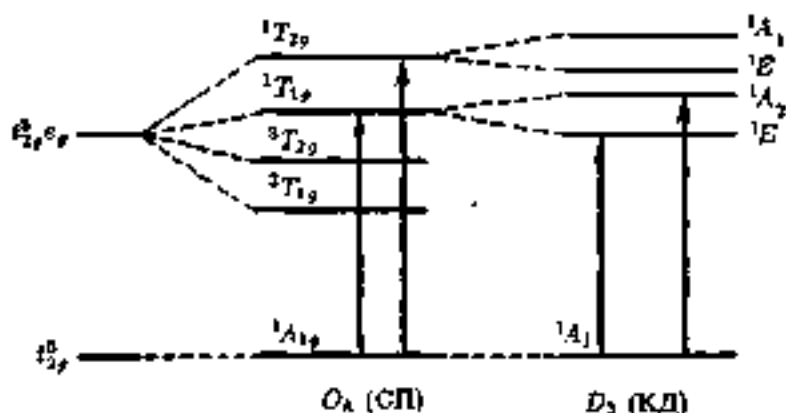


Рис. 25.5. Схема уровней электронной энергии иона Co^{3+} в октаэдрическом поле O_h и в поле симметрии T_d :

стрелками показаны переходы в спектрах поглощения (СП) и в спектрах кругового дихроизма (КД)

вырожденный уровень симметрии e_g в соответствии с расщеплением в октаэдрическом поле пятикратно вырожденных d -уровней свободного иона (рис. 25.5). При электронной конфигурации возбужденного иона ($4d^5, e_g$) реализуются четыре состояния: два типа симметрии $1T_{1g}$ и $1T_{2g}$ для синглетных состояний и два $3T_{1g}$ и $3T_{2g}$ для триплетных состояний. Хотя триплетные состояния ниже по энергии, вероятность переходов с сохранением спина электрона выше, так что следует рассматривать только переходы $1A_{1g} \rightarrow 1T_{1g}$ и $1A_{1g} \rightarrow 1T_{2g}$. Именно эти переходы объясняют появление полос поглощения в видимой и ближней ультрафиолетовой областях спектров комплексов переходных металлов при условии, как уже отмечалось, некоторого нарушения пентросимметричного состояния.

Для установления взаимного расположения уровней $1T_{1g}$ и $1T_{2g}$ требуется знание энергии электронного отталкивания, которая может быть оценена лишь с определенным приближением. Октаэдрические комплексы типа $\{Co(en)_3\}^{3+}$ имеют D_3 симметрию. Повышение симметрии от O_h к D_3 должно привести к расщеплению уровней энергии $1T_{1g} \rightarrow 1E + 1A_2$ и $1T_{2g} \rightarrow 1E + 1A_1$ (рис. 25.5) и, следовательно, к увеличению числа переходов. Но такое расщепление мало и не проявляется в спектрах поглощения, что свидетельству-

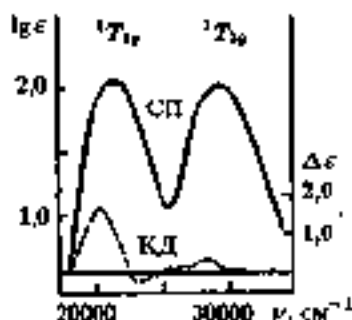


Рис. 25.6. Кривые спектра поглощения (СП) и кругового дихроизма (КД)

ет о преобладающем влиянии только ближайшего октаэдрического окружения $Co(III)$.

Исследование кругового дихроизма показывает, что только один из двух переходов ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ и ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ обладает значительной вращательной силой (рис. 25.6). Поскольку оператор магнитного дипольного момента принадлежит к типу симметрии T_{1g} группы O_h как оператор вращения $R_z R_y$ или R_x , то только переход ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$, являющийся прямым произведением $A_{1g} \times T_{1g} = T_{1g}$, будет происходить по механизму магнитного дипольного перехода. Симметрия уровня T_{2g} не допускает такого перехода.

В строго октаэдрическом поле лигандов магнитные и электрические дипольные переходы исключают одна другую, поскольку принадлежат к разным типам симметрии точечной группы O_h . Понижение симметрии до D_3 в $[Co(en)_3]^{2+}$ создает условия для проявления оптической активности перехода, соответствующего переходу ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ группы O_h . В связи со сложностью задачи определения вида волновых функций различных состояний молекулярных ионов не имеется строго теоретического анализа вращательных сил перехода. Однако накоплен значительный экспериментальный материал, который позволяет вывести эмпирические закономерности.

Обнаружилось, что правила отбора для O_h -симметрии достаточно надежны для диссимметричных молекул и вращательные силы переходов, соответствующих верхнему ${}^1T_{1g}$ в группе O_h , значительно больше, чем для ${}^1T_{2g}$, поскольку для последнего уровня необходимо создавать условия как для электрического, так и магнитного дипольных моментов перехода.

В молекулярном ионе симметрии D_3 уровни T_{1g} расщепляются на 1E и 1A_2 . Согласно таблице характеров для этих уровней возмож-

на оптическая активность обоих переходов ${}^1A_1 \rightarrow {}^1E$ и ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_2$, поскольку z и R_z , рассматриваемые как операторы электрического и магнитного дипольных моментов, принадлежат к неприводимому представлению A_2 , а x и R_x , и y и R_y принадлежат к неприводимому представлению E .

Для комплексов кубической симметрии с воками $M(oo)_3^{2+}$ и цис- $M(ab)_3^{2+}$, где oo — симметричный и ab — несимметричный бидентатный лиганд, для d^2 , d^3 и спин-спаренной d^8 конфигураций ионов экспериментально на основе спектров КД установлено, что наиболее низким по энергии является состояние T_{1g} -группы симметрии O_h . Полоса перехода с участием этого уровня имеет две компоненты КД — E и A . Большой экспериментальный материал свидетельствует о том, что в октаэдрических комплексах E -компонента преобладает и лежит ниже по энергии, чем A -компонента. Для идентификации E -компоненты используется ряд приемов, например изучение спектра КД кристалла, ориентированного так, что луч проходит вдоль оси C_2 и дает только E -компоненту.

Корреляция спектродипольных данных с диссимметрией комплексов. Ранее указывалось на то, что диссимметрия комплексов соединений может быть обусловлена асимметрией ближайшего к центральному иону окружения, асимметрией лигандов и их конфигураций и т. п. Рассмотрим только конфигурационный эффект, а именно возможность определения хиральности в трибидентатных комплексах типа $\{Co(en)\}^{3+}$.

К сожалению, в настоящее время не используется единая номенклатура для описания хиральности (абсолютной конфигурации) комплексных соединений. Поэтому можно привести ряд обозначений. Так, для проекции, перпендикулярной оси C_3 (см. рис. 23.8), при движении по цепи бидентатного мостика от ближайших трех атомов лигандов к дальним влево (левый винт) получаем хиральность $L(C_3) \equiv A$. Однако относительно оси C_2 (см. рис. 23.8) эта конфигурация будет иметь правый винт или правую хиральность, т. е. $D(C_2) \equiv D$. Все обозначения эквивалентны, т. е. $D \equiv D(C_2) \equiv L(C_3) \equiv A$. Комплексы противоположной хиральности (см. рис. 23.8) имеют первый винт относительно оси C_3 , поскольку движение от ближайших атомов к дальним вдоль мостиков совершается вправо, но имеют левый винт относительно оси C_2 . Эквивалентными обозначениями будут $L \equiv L(C_3) \equiv D(C_2) \equiv \Delta$.

Специальными исследованиями установлено, что положительный дихроичный максимум E -компоненты первой полосы поглощения

ция соответствует Λ -конфигурации, а отрицательный Δ -конфигурации. Соответственно A -компонента имеет отрицательный максимум КД для Λ -конфигурации и положительный для Δ -конфигурации.

Такие исследования основаны на сопоставлении знака вращения E и A — компонент первой полосы поглощения комплексов типа $[M(aa)_3]$ и $[M(ab)_3]$ с абсолютными конфигурациями, которые определены методами рентгеноструктурного анализа, КД в ориентированном кристалле или какими-либо другими.

Такая закономерность широко используется для установления абсолютной конфигурации три-бидентатных комплексов на основе только спектров КД.

Предпринимались попытки распространить это правило на менее симметричные комплексы, в частности молекулы симметрии C_2 . Соответствующее правило сформулировано следующим образом: комплексы симметрии C_2 с положительной вращательной силой перехода A имеют конфигурацию $D \equiv \Lambda$. Трудности состоят в идентификации перехода A .

Аномальное рассеяние рентгеновских лучей — метод определения абсолютной конфигурации.

26.1. Абсолютная конфигурация молекул в декартовой системе координат

В общем курсе кристаллографии рассматриваются методы исследования структуры кристаллов — рентгеноструктурный анализ, нейтронография и, частично, электронография. Однако не дается изложение специального метода рентгеноструктурного анализа, который используется для определения абсолютной конфигурации молекул. Такая задача возникает при изучении оптически активных веществ. В гл. 23, 24 и 25 представлены оптические методы исследования оптически активных веществ. Особенность этих методов состоит в том, что легко определить с их помощью различие в абсолютной конфигурации молекул, но нет возможности прямого отнесения экспериментальных данных по ДОВ или КД к определенному энантиомеру. Именно эту проблему и решает метод аномального рассеяния рентгеновских лучей.

Абсолютная конфигурация молекулы задается, например, в какой-либо системе координат — правой или левой. Обычно принята правая система. В этой системе есть однозначное соответствие конфигурации молекулы и координат атомов. Энантиомеры различаются между собой знаком координат какой-либо оси как следствие отражения в плоскости или знаком всех координат как следствие отражения в начале координат. Так, на рис. 26.1 показано отражение в плоскости xz , т. е. координаты энантиомеров асимметричной молекулы PFCIBr различаются только знаком y . Для энантиомеров R и S , связанных центром инверсии i , имеем соотношение

$$r(R) = -r(S)$$

или

$$r(R) = r_R(x, y, z) \quad \text{и} \quad r(S) = r_S(-x, -y, -z), \quad (26.1)$$

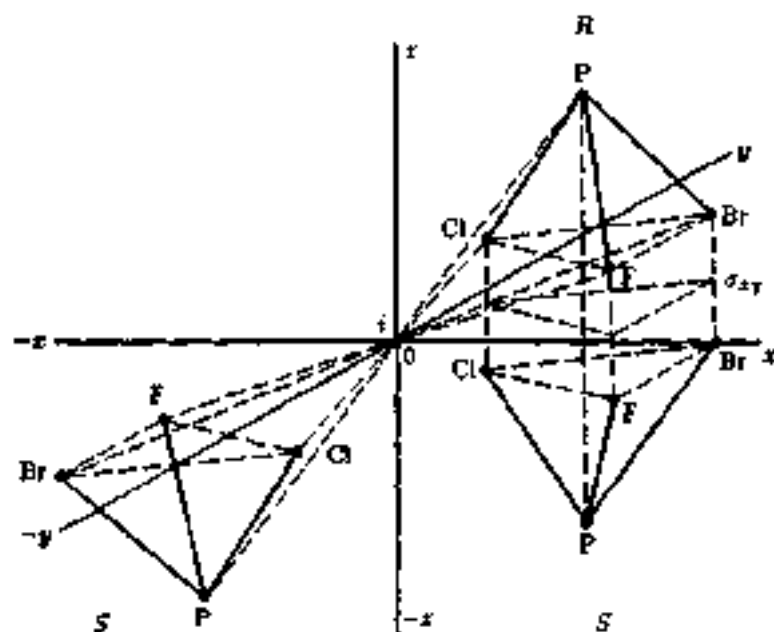


Рис. 26.1. Энанτιомеры (*R*) и (*S*) в правой системе координат (x, y, z) молекулы PFCIBr

где *R* — правая, *S* — левая конфигурации по системе Кама, Нильгольда и Прелог¹⁾.

Переход от $\tau_S(x, y, z)$ к $\tau_S(-x, -y, -z)$ осуществлялся или поворотом вокруг оси *z*, или двумя отражениями σ_{xz} и σ_{yz} , которые не изменяют форму энантиомера.

26.2. Нормальное рассеяние и закон Фриделя

В условиях нормальной дифракции рентгеновских лучей длина волны падающего излучения λ меньше длины волны собственных электронных переходов в атоме λ_K (λ частота ν , соответственно, боль-

¹⁾ Если расположить молекулу, например PFCIBr, таким образом, что атом фосфора будет находиться за условной плоскостью по отношению к атомам Br, Cl и F, то их расположить по часовой стрелке от «старшего» атома Br и Cl и далее к F определяет *R*-конфигурацию, а расположенные «по старшинству» в противоположную сторону — *S*-конфигурацию.

ше ν_K), т. е. $\lambda < \lambda_K$ и $\nu > \nu_K$. Это позволяет использовать приближение рассеяния рентгеновских лучей свободным электроном. Такой электрон становится источником сферической волны с амплитудой f^1 . Атомная амплитуда рассеяния $A(\theta)$ является результатом сложения волн, рассеянных всеми электронами атома, пропорциональна f^1 и зависит от угла рассеяния θ и плотности распределения электронов в атоме. Обычно атомной амплитудой рассеяния называют безразмерную величину $f(\theta) = A(\theta)/f^1$. С увеличением угла рассеяния θ функция $f(\theta)$ резко уменьшается от величины Z (порядковый номер) до нуля. В принятом приближении функция $f(\theta)$ является действительной.

Дифракционная картина в рентгеноструктурном анализе описывается с помощью обратной решетки, которую образуют дифрагированные монокристаллом лучи. Для любого кристалла прямая и обратная решетки имеют одинаковую симметрию. Векторы обратной решетки a^* , b^* и c^* связаны с векторами кристаллической решетки a , b и c следующим образом. Вектор a^* перпендикулярен плоскости, в которой находятся векторы b и c прямой решетки. Соответственно векторы b^* и c^* перпендикулярны плоскостям на векторах a и c , a и b . Между векторами прямой и обратной решеток установлены следующие соотношения:

$$a^* = \frac{b \times c}{V_C}; \quad b^* = \frac{c \times a}{V_C}; \quad c^* = \frac{a \times b}{V_C},$$

где $V_C = ab \times c = \frac{1}{V_C^*}$ — объем элементарной ячейки монокристалла; V_C^* — объем ячейки в обратной решетке.

Векторы кристаллической и обратной решеток образуют сопряженный набор. Это означает, что скалярное произведение любых двух одноименных векторов равно единице, т. е.

$$aa^* = bb^* = cc^* = 1,$$

или в более общем виде

$$u_i u_j^* = \delta_{ij} \begin{cases} = 1 & i = j, \\ = 0 & i \neq j, \end{cases}$$

где $u = a, b$ или c и $u^* = a^*, b^*$ или c^* .

Если структура размещена на какой-либо решетке, то ее дифракционная картина размещена на решетке, обратной к исходной.

Узлы обратной решетки задаются векторами \mathbf{H} . Эти векторы перпендикулярны плоскостям кристалла с индексами hkl и направлены из начала обратной решетки, совпадающей с началом кристаллической решетки, в точку обратной решетки с теми же индексами hkl .

Измеряемая интенсивность $I(\mathbf{H})$ рассеяния рентгеновских лучей монокристаллом пропорциональна квадрату модуля структурного фактора $F(\mathbf{H})$:

$$I(\mathbf{H}) \sim |F(\mathbf{H})|^2 = F(\mathbf{H})F^*(\mathbf{H}), \quad (26.2)$$

где $\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$; \mathbf{H} — радиус-вектор узла обратной решетки; h, k, l — миллеровские индексы; $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ — векторы элементарной ячейки в обратном пространстве; $|\mathbf{H}| = 2\pi \sin \frac{\theta}{\lambda} = \frac{1}{d_{hkl}}$; d_{hkl} — межплоскостное расстояние.

Структурный фактор является суммой атомных амплитуд, умноженных на соответствующий фазовый множитель:

$$F(\mathbf{H}) = \sum_j^N f_j(|\mathbf{H}|) e^{2\pi i \mathbf{H} \mathbf{r}_j}, \quad (26.3)$$

где \mathbf{r}_j — радиус-вектор атома или узла кристаллической решетки j ; $\mathbf{r}_j = x_j \mathbf{a} + y_j \mathbf{b} + z_j \mathbf{c}$; $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ — векторы элементарной ячейки; x_j, y_j, z_j — координаты в относительных единицах — в долях a, b и c .

По определению \mathbf{H} и \mathbf{r}_j имеем

$$\mathbf{H} \mathbf{r}_j = hx_j + ky_j + lz_j. \quad (26.4)$$

Для действительных $f_j(|\mathbf{H}|)$ получаем, используя равенство: $-\mathbf{H} = \bar{\mathbf{H}}$,

$$F^*(\mathbf{H}) = \sum_j f_j(|\mathbf{H}|) e^{-2\pi i \mathbf{H} \mathbf{r}_j} = \sum_j f_j(|\mathbf{H}|) e^{2\pi i \bar{\mathbf{H}} \mathbf{r}_j} = F(\bar{\mathbf{H}})$$

и

$$F^*(\bar{\mathbf{H}}) = \sum_j f_j(|\mathbf{H}|) e^{-2\pi i \bar{\mathbf{H}} \mathbf{r}_j} \cong \sum_j f_j(|\mathbf{H}|) e^{2\pi i \mathbf{H} \mathbf{r}_j} = F(\mathbf{H}). \quad (26.5)$$

Как следствие имеем

$$I(\mathbf{H}) \sim F(\mathbf{H})F^*(\mathbf{H}) = F(\mathbf{H})F(\bar{\mathbf{H}}) = F^*(\bar{\mathbf{H}})F(\bar{\mathbf{H}}) \sim I(\bar{\mathbf{H}}). \quad (26.6)$$

Уравнение (26.6) является выражением закона Фриделя, в соответствии с которым

$$\boxed{I(\mathbf{H}) = I(\bar{\mathbf{H}})}. \quad (26.7)$$

Это означает, что дифракционная картина имеет центр симметрии. Поэтому из такого эксперимента нельзя установить, имеет ли реальный кристалл центр симметрии. Поскольку для левого и правого энантиомеров $e_j(R) = -e_j(S)$ [см. уравнение (26.1)], то

$$F_R(\mathbf{H}) = \sum f_j(\mathbf{H}) e^{2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j(R)} = \sum f_j(\mathbf{H}) e^{-2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j(S)} = F_S^*(\mathbf{H}) = F_S(\bar{\mathbf{H}})$$

и

$$I_R(\mathbf{H}) = I_S(\mathbf{H}) = I_S(\bar{\mathbf{H}}). \quad (26.8)$$

Следовательно,

$$I_R(\mathbf{H}) = I_S(\bar{\mathbf{H}}) = I_S(\mathbf{H}) = I_R(\bar{\mathbf{H}}). \quad (26.9)$$

Закон Фриделя не позволяет, в частности, определить абсолютную конфигурацию молекул.

26.3. Рассеяние рентгеновских лучей в области поглощения атома

Согласно классической электронной теории уравнение движения связанного в атоме электрона вдоль x под действием падающего излучения имеет следующий вид:

$$\ddot{x} + \gamma \dot{x} + \omega_K^2 x = \frac{e E_0}{m} e^{i\omega t}, \quad (26.10)$$

где ω_K — собственная круговая частота колебаний электрона; ω — частота падающего излучения; γ — коэффициент затухания.

Из решения уравнения (26.10) можно найти для одного атома амплитуду рассеяния f_K и затем атомную амплитуду рассеяния f_A в комплексной форме:

$$\begin{aligned} f_A &= \sum_K g_K f_K \\ &= \sum_K \frac{g_K \omega^2}{\omega^2 - \omega_K^2 - i\gamma\omega} = f_0(\theta) + \Delta f' \left(\frac{\omega}{\omega_K} \right) + i \Delta f'' \left(\frac{\omega}{\omega_K}, \gamma \right), \\ &\quad \text{при } \lambda \gg |r_j| \qquad \qquad \text{при } \lambda \approx |r_j| \end{aligned} \quad (26.11)$$

где g_K — сила осциллятора, пропорциональная вероятности K -перехода; $f_0(\theta)$ — атомная амплитуда рассеяния свободными электронами (когда $\gamma = \omega_K = 0$); $\Delta f' \left(\frac{\omega}{\omega_K} \right)$ и $\Delta f'' \left(\frac{\omega}{\omega_K}, \gamma \right)$ — дисперсионные

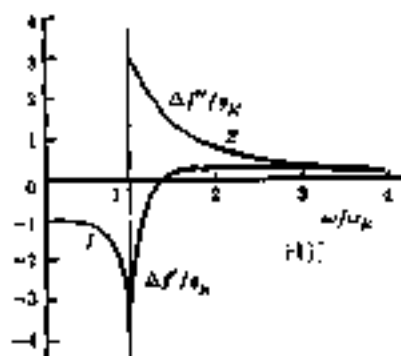


Рис. 26.2. Зависимость $\Delta f'/g_K$ (кривая 1) и $\Delta f''/g_K$ (кривая 2) от частоты падающего излучения ω в форме отношения ω/ω_K

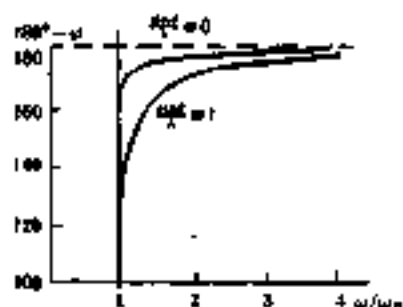


Рис. 26.3. Изменение фазы рассеяния рентгеновских лучей в атоме в зависимости от ω/ω_K

XI.

поправки, зависящие от ω . Имеются таблицы величин $f_0(\theta)$, $\Delta f'$ и $\Delta f''$.

Уравнение (26.11) получают в два этапа. Сначала рассматривают рассеяние при $\lambda \gg |r_j|$, т. е. при больших λ . Это позволяет не учитывать зависимость рассеяния от угла θ . Затем делается переход к $\lambda \approx |r_j|$ и находят $f_0(\theta)$. Величины $\Delta f'$ и $\Delta f''$ не зависят от угла θ , так как обусловлены рассеянием самой внутренней электронной оболочки, имеющей малые размеры.

Зависимости $\Delta f'$ и $\Delta f''$ от ω показаны на рис. 26.2. Поправка $\Delta f'$ в основном отрицательна, что соответствует уменьшению амплитуды рассеяния в резонансной области. Поправка $\Delta f'' > 0$, т. е. всегда положительна.

Наиболее важной характеристикой для дифракции является изменение фазы φ рассеяния в области поглощения, которая определяется уравнением $i\varphi = \Delta f''/(f_0 + \Delta f')$ и изменяется от π для области, далекой от поглощения, до $\pi/2$ в области поглощения θ (рис. 26.3). В общем случае, φ зависит от угла рассеяния θ , так как $f_0 = f_0(\theta)$. Рассеянная волна без поглощения отстает от падающей волны на π , т. е. движется в противофазе с падающей волной. В условиях поглощения фаза рассеянной волны приближается к фазе падающей волны, но только до $\pi/2$, так как $f_0 + \Delta f' \rightarrow 0$ при $\omega \rightarrow \omega_K$.

Уравнение (26.11) можно переписать в форме, удобной для использования в структурном факторе:

$$f_A = |f_A|e^{i\varphi} \quad \text{или} \quad f_A = |f_A|e^{2\pi i\alpha}, \quad (26.12)$$

где $|f_A| = [(f_0 + \Delta f')^2 + (\Delta f'')^2]^{\frac{1}{2}}$, $\varphi = \arctg \frac{\Delta f''}{f_0 + \Delta f'}$ и $\alpha = \frac{\varphi}{2\pi}$.

26.4. Аномальное рассеяние и определение абсолютной конфигурации молекул

Поскольку при рассеянии в области поглощения (при аномальном рассеянии) изменяется фаза рассеяния на атоме по сравнению с нормальным рассеянием, возникает новая возможность при изучении дифракции рентгеновских лучей. Так, например, в упрощенной модели дифракционного эксперимента при рассеянии на двух атомах (рис. 26.4) условия аномального рассеяния позволяют отличить левое расположение этих атомов от правого, поскольку разность фаз лучей 1 и 2 будет определяться разностью хода $\Delta = AC = BC$, одинаковой в обоих случаях, и разностью фаз лучей, рассеянных нормальным атомом A и аномальным B , т. е. $\Delta\varphi_a = \varphi(B) - \varphi(A) - \frac{2\pi}{\lambda}\Delta$ (рис. 26.4, а), $\Delta\varphi_b = \varphi(A) - \varphi(B) - \frac{2\pi}{\lambda}\Delta$ (рис. 26.4, б). Как уже отмечалось, $\varphi(A) = \pi$, а $\varphi(B) = \frac{\pi}{2}$. Следовательно, для $\Delta\varphi_a = -\frac{\pi}{2} - \frac{2\pi}{\lambda}\Delta$, а для $\Delta\varphi_b = \frac{\pi}{2} - \frac{2\pi}{\lambda}\Delta$. Разным фазам $\Delta\varphi_a$ и $\Delta\varphi_b$ соответствуют разные интенсивности рассеяния. При нормальном рассеянии $\varphi(B) = \varphi(A)$ и $\Delta\varphi_a = \Delta\varphi_b$.

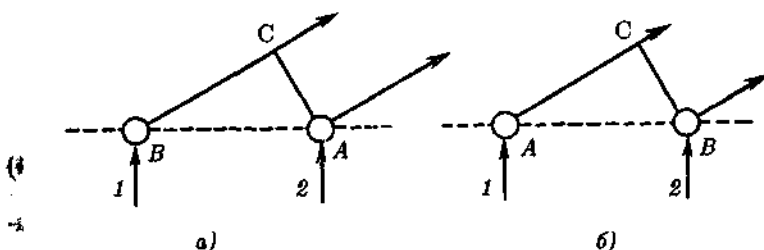


Рис. 26.4. Упрощенная модель рассеяния на двух атомах, из которых A — рассеивает нормально, B — аномально

Теперь можно показать, что в общем случае аномального рассеяния для структур, не имеющих центра симметрии, не выполняется закон Фриделя. Действительно,

$$F_A(\mathbf{H}) = \sum |f_{A_j}| e^{2\pi i \alpha_j} e^{2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j} = \sum |f_{A_j}| e^{2\pi i (\alpha_j + \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j)}.$$

Для $F_A^*(\mathbf{H})$ имеем

$$F_A^*(\mathbf{H}) = \sum |f_{A_j}| e^{-2\pi i (\alpha_j + \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j)}.$$

Тогда

$$I_A(\mathbf{H}) \sim F_A F_A^* = \left(\sum |f_{A_j}| e^{2\pi i (\alpha_j + \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j)} \right) \left(\sum |f_{A_j}| e^{-2\pi i (\alpha_j + \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j)} \right).$$

Для centrosymmetричных отражений получаем

$$I_A(\bar{\mathbf{H}}) \sim F_A(\bar{\mathbf{H}}) F_A^*(\bar{\mathbf{H}}) = \left(\sum |f_{A_j}| e^{2\pi i (\alpha_j - \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j)} \right) \left(\sum |f_{A_j}| e^{-2\pi i (\alpha_j - \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j)} \right).$$

Это означает, что

$$\boxed{I_A(\mathbf{H}) \neq I_A(\bar{\mathbf{H}})}. \quad (26.13)$$

При изучении энантиоморфных структур соответственно $r_j(R) = -r_j(S)$ (см. уравнение (26.1)) приводит к следующему уравнению:

$$F_{AR} = \sum |f_{A_j}| e^{2\pi i (\alpha_j + \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j(R))} = \sum |f_{A_j}| e^{2\pi i (\alpha_j - \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j(S))} = F_{AS}(\bar{\mathbf{H}}).$$

Далее получаем

$$I_{AR}(\mathbf{H}) \sim F_{AR}(\mathbf{H}) F_{AR}^*(\mathbf{H}) = F_{AS}(\bar{\mathbf{H}}) F_{AS}^*(\bar{\mathbf{H}}) \sim I_{AS}(\bar{\mathbf{H}}),$$

т. е.

$$I_{AR}(\mathbf{H}) = I_{AS}(\bar{\mathbf{H}}) \neq I_{AS}(\mathbf{H}) = I_{AR}(\bar{\mathbf{H}}). \quad (26.14)$$

Следовательно, в случае аномального рассеяния энантиоморфными структурами рефлексы, связанные центром симметрии, имеют различную интенсивность и их отношение позволяет определить абсолютную конфигурацию.

Один из путей определения эnantимерной структуры состоит в том, что сначала проводят обычное рентгеноструктурное исследование в области нормального рассеяния, из которого находят структуру вещества, но с точностью до знака всех координат атомов. Затем проводят эксперимент в условиях аномального рассеяния хотя бы одного атома. Измеряемые величины $I(\mathbf{H})$ и $I(\bar{\mathbf{H}})$ сравнивают с рассчитанными на основе структурных амплитуд, т. е. составляют уравнения для разностей этих величин:

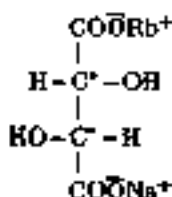
$$I_{\text{эксп}}(\mathbf{H}) - I_{\text{эксп}}(\bar{\mathbf{H}}) = k|F_{AR}(\mathbf{H})|^2 - |F_{AR}(\bar{\mathbf{H}})|^2 \quad (26.15)$$

или

$$I_{\text{эксп}}(\mathbf{H}) - I_{\text{эксп}}(\bar{\mathbf{H}}) = k|F_{AS}|^2 - |F_{AS}(\bar{\mathbf{H}})|^2. \quad (26.16)$$

На практике реализуется или одно, или другое уравнение.

Впервые этот метод был использован в 1951 г. Вивьо для определения абсолютной конфигурации аниона винной кислоты в двойной натрийрубидневой соли $\text{Na,Rb} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. В качестве источника использовалось K_{α} -излучение цезия с $\lambda = 0,0784$ нм. При этом атом Rb давал аномальное рассеяние, так как поглощение атома Rb происходит при $\lambda = 0,0814$ нм. Найденная абсолютная конфигурация аниона совпала с относительно произвольно принятой ранее как R,R-конфигурация¹⁾:



натрийрубидневая соль (+)-винной кислоты

Метод аномального рассеяния широко используется также для установления абсолютных конфигураций комплексных соединений и биорганических соединений.

¹⁾ Проекционная формула Фишера для натрийрубидневой соли (+)-винной кислоты означает, что атомы главной цепи, расположенной вертикально, находятся в плоскости соответствующих асимметричных атомов углерода, а атомы H группы атомов по линии, перпендикулярной главной цепи, находятся перед плоскостью, в которой расположены рассматриваемые асимметричные атомы углерода.

Рассмотренные методы исследования оптически активных веществ разделяются на два типа. Методы ДОВ и КД относятся к оптическим методам, аномальное рассеяние рентгеновских лучей — к дифракционным.

Используемые длины волн в ДОВ и КД имеют порядок нанометров, т. е. существенно превышают размеры молекул. Поэтому в этих экспериментах возможно определять лишь оптические характеристики получения, такие как состояние поляризации в ДОВ или коэффициент поглощения при прохождении через вещество. Они значительны по величине лишь тогда, когда в молекуле имеется хромофор, т. е. группа атомов или атом со значительным коэффициентом экстинкции.

В методах ДОВ и КД вопрос об абсолютной конфигурации решается лишь приближенно или качественно, так как в строгой теории методов, связывающей оптические свойства и молекулярную конфигурацию для расчета вращательной силы перехода, необходимо задавать электронные функции молекулы для основного и возбужденных состояний. К сожалению, такая информация достаточной точности отсутствует, что и приводит к установлению различных правил и закономерностей, к развитию полуэмпирических методов при использовании ДОВ и КД.

Одним из важнейших применений ДОВ и особенно КД наряду со стереохимическими являются спектроскопические исследования, определение типов электронных переходов и электронного строения.

Практически единственным методом, позволяющим определять абсолютную конфигурацию, является метод аномального рассеяния рентгеновских лучей. Благодаря автоматизации эксперимента существенно расширяется база структурных данных.

Контрольные вопросы и задания

Глава 23

1. Что такое линейная и круговая поляризация излучения? Какая связь между ними?
2. Какой параметр оптически активной среды определяет вращение плоскости поляризации линейно поляризованного света? Как графически на основе фаз распространяющихся лучей пояснить явление вращения плоскости поляризации?

3. Выведите формулу Френеля и поясните ее физическое содержание.
4. Определите понятие «удельное» и «молярное вращение».
5. В чем состоит недостаток феноменологической теории вращения плоскости поляризации линейно поляризованного света?
6. Как спиральная модель молекулы объясняет вращение плоскости поляризации? Почему возникает составляющая электрического поля, перпендикулярная падающему полю?
7. Что такое вращательная сила электронного перехода и каков ее физический смысл? Как формулируется и доказывается правило сумм?
8. Каковы требования к симметрии молекул, обладающих оптической активностью?
9. Каковы факторы, определяющие диссимметрию комплексов переходных металлов?
10. В чем состоит принципиальная схема эксперимента в методе ДОВ? Каковы требования к условиям эксперимента?
11. Что такое аномальный характер кривых ДОВ? Каковы причины его возникновения?

Глава 24

12. Сформулируйте закон Бугера - Ламберта - Бера для лучей с круговой поляризацией.
13. Определите понятие «круговой дихроизм».
14. Какова связь кругового дихроизма с эллиптичностью луча?
15. В чем состоит связь кругового дихроизма и вращательной силы электронного перехода?
16. Как экспериментально определить вращательную силу перехода?
17. Объясните схему эксперимента в методе КД. Как формируется луч с круговой поляризацией?
18. Как устанавливается связь между молярной дисперсией оптического вращения и функцией эллиптичности луча, прошедшего через оптически активную среду?

Глава 25

19. Перечислите задачи, решаемые методами ДОВ и КД.
20. Сравните возможности ДОВ и КД.

21. Какие закономерности, помогающие в решении стереохимических задач методами ДОВ и КД, вы можете назвать? Что такое правило Брюстера? В чем состоит правило октантов?
22. Как решаются задачи установления абсолютной конфигурации методами ДОВ и КД в комплексах переходных металлов?
23. Как решаются задачи отнесения полос поглощения с использованием КД?

Глава 26

24. Как в декартовой системе координат можно выразить соотношение правой (R) и левой (S) конфигураций?
25. Сформулируйте условия нормального и аномального рассеяния рентгеновских лучей атомами.
26. В чем состоит закон Фриделя?
27. Почему из закона Фриделя следует возможность различить дифракционную картину энантиомеров?
28. В чем состоит особенность выражения для амплитуды атомного аномального рассеяния?
29. Покажите графически, как изменяются дисперсионные поправки в зависимости от частоты падающего излучения.
30. Какова зависимость фазы аномального рассеяния атома от частоты падающего излучения?
31. Докажите, что в случае аномального рассеяния рентгеновских лучей имеется возможность определять абсолютную конфигурацию энантиомера.

Часть десятая

Методы изучения поляризуемости и магнитной оптической активности

В химических исследованиях широкое распространение нашло использование экспериментальных молярных рефракций, которые пропорциональны поляризуемости, для изучения химического строения соединений, специфических взаимных влияний атомов в молекуле, эффектов сопряжения и т. д.

Однако в рефрактометрических измерениях определяют лишь среднее значение электронной поляризуемости молекулы. В самом общем случае электронная поляризуемость молекулы различна в разных направлениях, что выражается в тензорных свойствах поляризуемости. Количественное описание поляризуемости дается через три главных значения тензора электронной поляризуемости¹⁾ (b_1 , b_2 и b_3), которые соответствуют определенным направлениям главных осей. Только вдоль этих осей совпадают направления векторов напряженности электрического поля E и индуцированного дипольного момента μ . На этих трех значениях можно построить эллипсоид, который называется эллипсоидом поляризуемости. При этом величины b_1 , b_2 и b_3 составляют половины главных осей эллипсоида поляризуемости.

Экспериментальные и расчетные методы рефрактометрии излагаются довольно подробно в химических практикумах и специальных руководствах. Поэтому здесь эти методы, основанные на измерениях показателя преломления, не рассматриваются.

В настоящем разделе будут изложены методы определения степени деполаризации релеевского рассеяния и двойного лучепреломления в явлениях Керра, вызванного приложенным электрическим полем к исследуемому веществу в жидкой фазе.

Релеевское рассеяние света в газах и растворах, а также явление Керра в газах и растворах позволяют измерять независимо оптико-

¹⁾ В этом разделе приняты другие обозначения для электронной поляризуемости и степени деполаризации по сравнению с гл. 6—10 по той причине, что в литературе по данным методам используются именно эти обозначения.

процессу оптической (электронной) поляризуемости молекулы:

$$\gamma^2 = \frac{1}{2}[(b_1 - b_2)^2 + (b_2 - b_3)^2 + (b_3 - b_1)^2].$$

Располагая данными о молярной рефракции, можно рассчитать среднюю оптическую поляризуемость молекул:

$$\bar{b} = \frac{1}{3}(b_1 + b_2 + b_3).$$

На основе экспериментальных данных, полученных из релеевского рассеяния света, эффекта Керра и молярной рефракции, возможно и определение молекулярных характеристик (b_1, b_2, b_3) .

Основные задачи, которые решают с использованием указанных методов, следующие:

- 1) определение главных значений эллипсоида электронной поляризуемости молекул химических связей и групп атомов;
- 2) изучение эффектов взаимного влияния;
- 3) определение пространственного строения молекул, включая конформацию;
- 4) изучение внутреннего вращения и определение конформационного состава.

При решении этих задач предполагают, что в соответствии со свойством аддитивности значения поляризуемости молекулы (молярной рефракции) при заданном пространственном строении могут быть вычислены по данным поляризуемости связей (так называемая валентно-оптическая схема).

Важно то, что рассматриваемыми здесь методами определяют конформации молекул в растворе. Такие структурные методы, как рентгеноструктурный анализ или газовая электронография, практически не применимы для этих условий.

Явление Фарадея вызывает индуцированную анизотропию вещества в магнитном поле для лучей с правой и левой круговой поляризацией. Получаемые данные в виде численных значений угла поворота плоскости поляризации линейно поляризованного света или кривых дисперсии магнитного оптического вращения или магнитного кругового дихроизма используются для изучения электронного строения молекул.

Релеевское рассеяние света

27.1. Релеевское рассеяние света
в газах и растворах

В приближении упругого рассеяния электрическое поле $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \cos \omega t$ излучения, падающего на неанізотропную молекулу, индуцирует электрический дипольный момент μ , меняющийся с частотой падающей волны ω :

$$\mu = b \mathcal{E}_0 \cos \omega t, \quad (27.1)$$

где b — электрический коэффициент поляризуемости молекулы.

В свою очередь колеблющийся диполь является источником рассеянной сферической волны электрического поля:

$$\mathcal{E}_s = -\frac{\mu (t - r/c)}{4\pi\epsilon_0 c^2 r} \sin \theta = \frac{\omega^2}{c^2 r} \cdot \frac{b \mathcal{E}_0}{4\pi\epsilon_0} \cos \omega \left(t - \frac{r}{c} \right) \sin \theta, \quad (27.2)$$

где $\mathcal{E}_s = |\mathcal{E}_s|$ — напряженность электрического поля рассеянного излучения; r — расстояние от центра сферы, θ — угол между μ и направлением рассеянного луча.

Максимальное рассеяние будет наблюдаться при $\theta = \frac{\pi}{2}$. Поэтому эксперимент проводят при наблюдении рассеяния под углом 90° к падающему лучу (рис. 27.1).

Поскольку рассматриваемая молекула *изотропна*, поляризованное вдоль z падающее излучение вызовет рассеянное излучение при $\theta = \frac{\pi}{2}$, поляризованное также вдоль z , по той причине, что \mathcal{E}_0 и μ коллинеарны.

Анализ картины рассеяния показывает, что в *идеально однородной среде не должно быть явления рассеяния*, так как вторичные волны гасят одна другую. М. Смолуховский и А. Эйнштейн разработали теорию рассеяния света на *флуктуационных неоднородностях*, возникающих из-за теплового движения молекул.

Для интенсивности рассеянного света *изотропными молекулами* получено уравнение

$$I = I_0 \frac{\pi^2}{\epsilon_0^2 \lambda^4 r^2} n_1 V b^2 \sin^2 \theta, \quad (27.3)$$

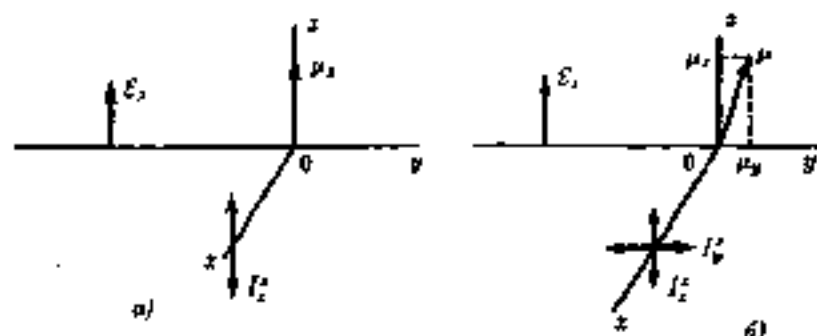


Рис. 27.1. Система координат для наблюдения релеевского рассеяния света:

a — рассеяние изотропными молекулами; *б* — рассеяние анизотропными молекулами; μ — индуцированный электрический дипольный момент с компонентами μ_x и μ_y ; I_z^s и I_y^s — интенсивности лучей, рассеянных вдоль z и вдоль y (верхний индекс указывает поляризацию падающего света, нижний — рассеянного)

где I_0 — интенсивность падающего света; n_1 — число молекул в единице объема; V — объем, занимаемый рассеивающими молекулами.

Физический смысл уравнения (27.3) состоит в том, что рассеяние отдельными молекулами является независимым (сравните с уравнением (27.2)).

В случае анизотропных молекул индуцированный дипольный момент μ не совпадает по направлению с \mathcal{E}_z (см. рис. 27.1). Достаточно рассмотреть проекцию μ на плоскость xy , поскольку компонента μ_z не дает излучения в направлении z . Таким образом, только компоненты μ_x и μ_y являются источником рассеянного излучения I_z^s и I_y^s с поляризацией вдоль z и y .

Так же, как и при рассмотрении рассеяния изотропными молекулами, нужно ожидать эффекта рассеяния на флуктуациях плотности для средней поляризуемости молекулы на флуктуациях ориентации анизотропно поляризующихся молекул, т. е. на флуктуациях анизотропии молекул. Однако вывод соответствующих уравнений может быть упрощен в связи с тем, что достаточно рассмотреть интенсивность поляризованного рассеяния света отдельной анизотропной молекулой, ориентация которой усреднена.

Поскольку интенсивность поляризованного света пропорциональна квадрату индуцированного дипольного момента, имеем,

например,

$$I_x^z \sim \langle \mu_x^2 \rangle = \langle (b_{xz} \mathcal{E}_z)^2 \rangle = \left\langle \mathcal{E}_z^2 \left(\sum_{q=1}^3 b_q \cos^2 xq \right)^2 \right\rangle, \quad (27.4)$$

где b_q ($q = 1, 2, 3$) — главные значения электронной поляризуемости; \mathcal{E}_z — поле падающего излучения; b_{xz} — диагональный элемент матрицы b в лабораторной системе координат; $\cos xq$ — направляющий косинус.

Направляющие косинусы могут быть выражены через эйлеровы углы и с их помощью может быть проведено изотропное усреднение по ориентациям.

При рассеянии света, поляризованного вдоль z , получим следующие уравнения для I_x^z и I_y^z :

$$I_x^z = I_0 \frac{\pi^2}{\lambda^4 r^2 c_0^2} n_1 V \left(b^2 + \frac{4}{45} \gamma^2 \right)$$

и

$$I_y^z = I_0 \frac{\pi^2}{\lambda^4 r^2 c_0^2} n_1 V \frac{3}{45} \gamma^2, \quad (27.5)$$

где b — средняя поляризуемость молекулы; γ — анизотропия поляризуемости. Величина I_y^z составляет деполаризованную часть интенсивности. Более удобной величиной является коэффициент деполаризации, который рассчитывается из экспериментальных величин I_y^z и I_x^z . Этот коэффициент выражается также через молекулярные характеристики γ и b соотношением

$$\Delta_0 = \frac{I_y^z}{I_x^z} = \frac{3\gamma^2}{45b^2 + 4\gamma^2} \quad (27.6)$$

Если падающий луч поляризован по оси x , то

$$I_y^x = I_x^x = I_0 \frac{\pi^2}{\lambda^4 r^2 c_0^2} n_1 V \frac{3}{45} \gamma^2. \quad (27.7)$$

При этом коэффициент деполаризации $\Delta_0 = I_y^x/I_x^x = 1$. Компоненты I_y^x и I_x^x необходимы при рассмотрении рассеяния естественного света, поскольку при использовании естественного света можно считать, что $I_0^x = I_0^y = I_0^z$. Каждая из компонент падающего света I_0^q

и I_0^z будет давать вклад в суммарную интенсивность рассеянного света с поляризацией или вдоль x , или вдоль y , т. е. для рассеяния с поляризацией вдоль z получаем I_z из уравнения (27.5) и (27.7):

$$I_z = I_z^x + I_z^y = I_0 \frac{\pi^2}{2\lambda^4 r^2 \epsilon_0^2} n_1 V \left(b^2 + \frac{7}{45} \gamma^2 \right) \quad (27.8)$$

и I_y для рассеяния с поляризацией вдоль y :

$$I_y = I_y^x + I_y^z = I_0 \frac{\pi^2}{2\lambda^4 r^2 \epsilon_0^2} n_1 V \frac{6}{45} \gamma^2. \quad (27.9)$$

Коэффициент деполаризации для падающего естественного света равен

$$\Delta_u = \frac{I_x}{I_z} = \frac{6\gamma^2}{45b^2 + 7\gamma^2}. \quad (27.10)$$

Уравнения (27.6) и (27.10) дают оценку максимальной деполаризации в случае, если в молекуле, например, $b_1 \neq 0$ и $b_2 = b_3 = 0$. Тогда $\Delta_u = \frac{1}{3}$ и $\Delta_u = \frac{1}{6}$. По мере уменьшения различий в величинах b_q ($q = 1, 2, 3$) Δ_u и Δ_u приближаются к нулю.

Из уравнений (27.6) и (27.10) можно выразить γ^2 . Например, из уравнения (27.10) имеем

$$\gamma^2 = 45b^2 \frac{\Delta_u}{6 - 7\Delta_u}. \quad (27.11)$$

Таким образом, из эксперимента по релеевскому рассеянию света газов получаем уравнения, связывающее три главных значения: b_1 , b_2 , b_3 .

Теория рассеяния в жидкостях и растворах сталкивается со значительными трудностями в связи с необходимостью учета изменения внутреннего поля и флуктуация плотности и ориентации. Наиболее приближением к условиям газовой фазы являются разбавленные растворы в инертных, неполярных и не образующих комплексов растворителях.

Поскольку рассеяние света является суммой двух случаев — рассеяние изотропное и анизотропное [см. уравнения (27.5) и (27.8)], суммарное рассеяние, например, для естественного света, можно рассматривать в следующем виде:

$$I_x + I_y = I_0 \frac{\pi^2}{2\lambda^4 r^2 \epsilon_0^2} n_1 V \left(b^2 + \frac{13}{45} \gamma^2 \right) = I_{\text{изотр}} + I_{\text{анизотр}}. \quad (27.12)$$

Для сравнения рассеяния различных веществ вводят величину R — коэффициент рассеяния, или постоянную Релея

$$R = \frac{I_x + I_y}{I_0 V} r^2 = R_{\text{изотр}} + R_{\text{анизотр}}, \quad (27.13)$$

где

$$R_{\text{изотр}} = \frac{\pi^2}{2\lambda^4 \epsilon_0^2} n_1 b^2 \quad \text{и} \quad R_{\text{анизотр}} = \frac{\pi^2}{2\lambda^4 \epsilon_0^2} n_1 \frac{13}{45} \gamma^2. \quad (27.14)$$

Такое преобразование полезно для того, чтобы отдельно рассматривать величину $R_{\text{анизотр}}$, непосредственно связанную с γ^2 .

Для растворов $(R_{\text{анизотр}})_{12}$ представляют как сумму слагаемых для растворителя $(R_{\text{анизотр}})_1$ и растворенного вещества $(R_{\text{анизотр}})_2$, а внутреннее поле молекул учитывают коэффициентом $\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2$, т. е.

$$\begin{aligned} (R_{\text{анизотр}})_{12} &= (R_{\text{анизотр}})_1 + (R_{\text{анизотр}})_2 \\ &= \frac{\pi^2}{2\lambda^4 \epsilon_0^2} \cdot \frac{13}{45} \left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2 (n_1 \gamma_1^2 + n_2 \gamma_2^2). \end{aligned} \quad (27.15)$$

Определение $(R_{\text{анизотр}})_2$ проводят при последовательном разбавлении раствора. Измерения γ^2 для паров и разбавленных растворов доказывают удовлетворительное согласование этих данных.

27.2. Схема и условия эксперимента

Для определения анизотропии молекул определяют интенсивность света, рассеянного под углом 90° к падающему и поляризованного вдоль z и y (рис. 27.2). В последнее время источником света в основном служат газовые лазеры непрерывного действия. При использовании ламп необходимы монохроматоры. Если изучают рассеяние поляризованного света, то перед ячейкой с веществом устанавливают поляризатор. Конструкция ячейки предусматривает поглощение отраженных внутрь ячейки лучей. Постоянство температуры обеспечивается термостатированием. На пути рассеянного луча устанавливают анализатор и четвертьволновую пластинку, которая превращает линейно поляризованный луч в луч с круговой поляризацией. Это необходимо для того, чтобы работа фотоумножителя не зависела от поляризации рассеянного излучения.

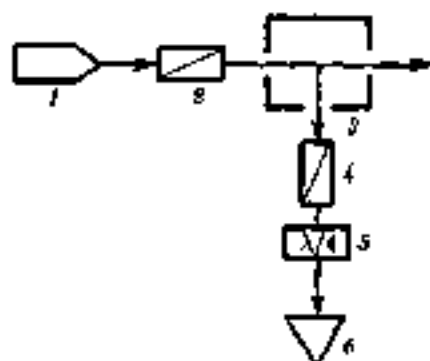


Рис. 27.2. Схема эксперимента для последовательного релеевского рассеяния:

1 — лампа; 2 — поляризатор; 3 — ячейка; 4 — анализатор; 5 — четвертьволновая пластинка; 6 — детектор

Чтобы исключить систематические ошибки, измеряют относительные интенсивности фототока i :

$$\frac{i_{ис}}{i_{ст}} = \frac{R_{ис}}{R_{ст}},$$

где числитель относится к последующему веществу, а знаменатель — к стандартному

В качестве стандарта используют, например, бензол.

Эффект Керра

28.1. Закон Керра

Изотропные вещества в однородном электрическом поле большой напряженности обладают способностью к двулучепреломлению монохроматического линейно поляризованного луча света, распространяющегося перпендикулярно приложенному полю. Это явление было открыто в 1875 г. Керром в экспериментах со стеклом (прозрачное изотропное вещество), а также с жидкостями и лишь в 1930 г. эффект Керра наблюдали в газах и парах. Таким образом, эффект Керра представляет электрооптическое явление, которое состоит в том, что изотропное вещество, помещенное в электрическом поле, приобретает свойство оптически одноосного кристалла с оптической осью, направленной вдоль приложенного поля, т. е. внешнее электрическое поле вызывает искусственно анизотропию вещества. Такое воздействие поля обусловлено тем, что изотропные молекулы изотропного вещества под действием поля преимущественно ориентированы вдоль поля (рис. 28.1). Наличие постоянного электрического дипольного момента молекул усиливает этот эффект.

Если плоскость падающего линейно поляризованного луча \mathcal{E} составляет некоторый угол (обычно для максимального эффекта выбирают 45°) с направлением внешнего поля \mathcal{E}_x , то такой луч может быть разложен на две составляющие (рис. 28.2): \mathcal{E}_{\parallel} (параллельную \mathcal{E}_x) и \mathcal{E}_{\perp} (перпендикулярную \mathcal{E}_x). В связи с анизотропией вещества в электрическом поле \mathcal{E}_x для лучей \mathcal{E}_{\parallel} и \mathcal{E}_{\perp} будут различаться показатели преломления n_{\parallel} и n_{\perp} . На выходе из ячейки Керра лучи \mathcal{E}_{\parallel} и \mathcal{E}_{\perp} можно описать следующим образом:

$$\mathcal{E}_{\parallel} = \frac{\mathcal{E}_0}{\sqrt{2}} \cos \omega \left(t - \frac{t}{c} n_{\parallel} \right), \quad (28.1)$$

$$\mathcal{E}_{\perp} = \frac{\mathcal{E}_0}{\sqrt{2}} \cos \omega \left(t - \frac{t}{c} n_{\perp} \right), \quad (28.2)$$

где \mathcal{E}_0 — амплитуда; $\omega = 2\pi\nu$; l — длина ячейки Керра; c — скорость света.

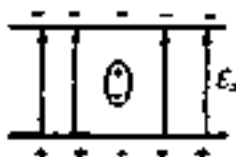


Рис. 28.1. Искусственная анизотропия вещества в однородном электрическом поле E . Показана ориентация молекул.

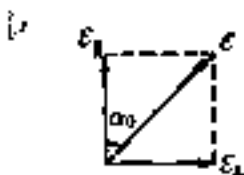


Рис. 28.2. Представление плоскополяризованного луча в виде суммы лучей E_{\parallel} (вдоль поля E) и E_{\perp} (перпендикулярно полю E), α_0 равен 45° .

Разность фаз двух лучей составит

$$\varphi = \omega \frac{1}{c} (n_{\parallel} - n_{\perp}) = \frac{2\pi}{\lambda} l (n_{\parallel} - n_{\perp}). \quad (28.3)$$

Сложение лучей E_{\parallel} и E_{\perp} даст эллиптический луч. В гл. 23 показано, что сложение двух компонент с разностью фаз, равной нулю, даст линейно поляризованный луч, а сложение двух линейно поляризованных лучей в перпендикулярных плоскостях, имеющих одинаковые амплитуды и разность фаз $\frac{\pi}{2}$, приводит к лучу с круговой поляризацией. Промежуточный более общий случай соответствует эллиптической поляризации. Эллиптичность луча определяется разностью фаз φ . Доказательство этого приводится ниже.

Количественно явление Керра выражается законом Керра

$$\frac{2\pi}{\lambda} l (n_{\parallel} - n_{\perp}) = 2\pi B l E^2, \quad (28.4)$$

или

$$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} = \lambda B E^2, \quad (28.5)$$

где B — постоянная Керра, характерная для каждого вещества при заданной температуре и длине волны.

Квадратичная зависимость Δn от напряженности поля E , определяет независимость Δn от его направления. В оптическом эксперименте определяют разность $n_{\parallel} - n_{\perp}$.

Величины B могут быть положительными и отрицательными. С повышением температуры константа Керра уменьшается. Для жидкостей B значительно больше, чем для газов.

Константа Керра B зависит от длины волны. Поэтому для удобства вводят величину $K = B\lambda/n$. Поскольку $B = \Delta n/\lambda \mathcal{E}_z^2$,

$$K = (n_{\parallel} - n_{\perp})/n \mathcal{E}_z^2 = \Delta n/n \mathcal{E}_z^2. \quad (28.6)$$

Величины B и K зависят от таких важных свойств молекул, как электрическая поляризуемость и ее анизотропия, а также дипольный момент молекулы.

28.2. Методика эксперимента

Общая схема эксперимента отражена на рис. 28.3. Источником излучения может служить натриевая (с длиной волны 589 нм) или ртутная (546 нм) лампы, а также лазеры. Монохроматическое излучение, полученное от гелий-неонового (632,8 нм) лазера или с помощью монохроматора от указанных ламп, проходит через поляризатор, направляющий плоскость поляризации света под углом 45° к электрическому полю ячейки Керра. Ячейка Керра — это сосуд, в который выстированы электроды конденсатора, создающего поле 15–50 кВ/см. При ширине зазора между обкладками 2–3 мм подводится напряжение 10–15 кВ. Длина ячейки для жидкостей и растворов составляет 10–25 см, для газов и паров — до 1–1,5 м. При работе с газами с целью повышения чувствительности увеличивают давление.

После прохождения через ячейку Керра луч имеет эллиптическую поляризацию, так как, несмотря на равенство амплитуд лучей \mathcal{E}_{\parallel} и \mathcal{E}_{\perp} , их фазы различны. В аналитической форме уравнение эллипса можно получить следующим образом. Перепишем уравнения (28.1) и (28.2) в более общей форме, приняв за t величину $t - \frac{1}{2}n_{\parallel}l$ и исходя из произвольного угла между \mathcal{E}_{\parallel} и \mathcal{E}_{\perp} . Тогда

$$\mathcal{E}_{\parallel} = a \cos \omega t \quad \text{и} \quad \mathcal{E}_{\perp} = b \cos(\omega t + \varphi), \quad (28.7)$$

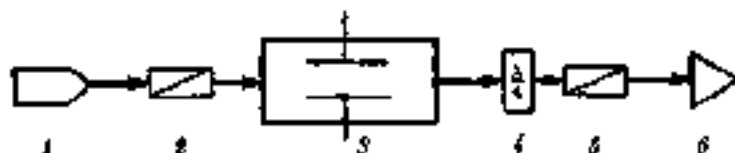


Рис. 28.3. Схема эксперимента для изучения эффекта Керра:

1 — лазер; 2 — поляризатор; 3 — ячейка Керра; 4 — четвертьволновая пластинка; 5 — анализатор; 6 — детектор

где a и b — амплитуды лучей \mathcal{E}_{\parallel} и \mathcal{E}_{\perp} , равные соответственно $\mathcal{E}_0 \cos(\mathcal{E}_1 \mathcal{E})$ и $\mathcal{E}_0 \sin(\mathcal{E}_1 \mathcal{E})$.

Исключая из уравнения (28.7) время t , получаем выражение

$$\frac{\mathcal{E}_{\parallel}^2}{a^2} + \frac{\mathcal{E}_{\perp}^2}{b^2} - \frac{2\mathcal{E}_{\parallel}\mathcal{E}_{\perp}}{ab} \cos \varphi = \sin^2 \varphi,$$

являющееся уравнением эллипса, т. е. вектор электрического поля суммарного луча после выхода из ячейки Керра описывается эллипсом.

Затем можно найти ориентацию эллипса и величины его полуосей для условий эксперимента по изучению явления Керра.

Упрощенное преобразование системы координат дает уравнение для угла поворота θ от направления поля \mathcal{E}_1 :

$$\operatorname{tg} 2\theta = \frac{2ab}{a^2 - b^2} \cos \varphi. \quad (28.8)$$

Следовательно, при $\varphi = \frac{\pi}{2}$ угол поворота $\theta = 0$, т. е. оси эллипса совпадают с направлениями \mathcal{E}_{\parallel} и \mathcal{E}_{\perp} . Если падающий луч \mathcal{E} направлен под углом 45° к \mathcal{E}_1 , то $a = b = \frac{\mathcal{E}_0}{\sqrt{2}}$. В этом случае угол θ также равен 45° , т. е. главная ось эллипса совпадает с вектором \mathcal{E} (рис. 28.4). В этой повернутой системе координат уравнение эллипса приобретает каноническую форму и его полуоси равны:

$$a' = \frac{a \sin \varphi}{\sqrt{1 - \cos \varphi}} \quad \text{и} \quad b' = \frac{a \sin \varphi}{\sqrt{1 + \cos \varphi}}.$$

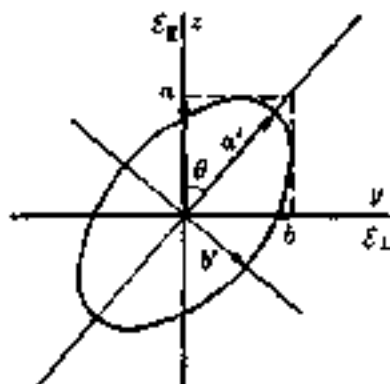
Полученные выражения могут быть использованы для определения различия фаз φ следующим образом.

Эллиптический луч света выходит из ячейки Керра и направляется на четвертьволновую пластинку, ось которой совпадает с осью эллипса. Тогда эта пластинка становится компенсатором и превращает луч с эллиптической поляризацией в линейно поляризованный луч, который претерпевает поворот на угол α от направления \mathcal{E} , определяемый анализатором δ (рис. 28.5). Измерения светового потока регистрируются детектором.

Найдем связь между α и φ . Эллиптический луч, падающий на четвертьволновую пластинку, может быть представлен системой уравнений для двух лучей в перпендикулярных плоскостях, разность фаз между которыми $\frac{\pi}{2}$, т. е.

$$\mathcal{E}_a = a' \cos \omega t; \quad \mathcal{E}_b = b' \sin \omega t = b' \cos \left(\omega t - \frac{\pi}{2} \right)$$

Рис. 28.4. Эллиптически поляризованный луч после прохождения ячейки Керра, представленный в системе координат x и y в виде суммы двух лучей с амплитудами a и b соответственно, а также в системе главных осей с амплитудами a' и b' .



(знак вращения результирующего луча зависит от знака b'). Действие четвертьволновой пластинки состоит в том, что она снимает разность фаз двух перпендикулярных лучей и превращает их в лучи, распространяющиеся в одной фазе, т. е.

$$\epsilon_a = a' \cos \omega t; \quad \epsilon_b = b' \cos \omega t.$$

Но эти два луча в результате сложения дают линейно поляризованный луч, плоскость поляризации которого повернута к оси a' на угол α , выражаемый через отношение полуосей:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{b'}{a'} = \frac{\sqrt{1 + \cos \varphi}}{\sqrt{1 - \cos \varphi}}.$$

Тригонометрические преобразования дают

$$\operatorname{tg} \alpha = \operatorname{tg} \varphi / 2.$$

Таким образом, имеем удивительно простой результат:

$$\alpha = \varphi / 2. \quad (28.8)$$

Измеряя с помощью анализатора угол поворота плоскости поляризации света, прошедшего ячейку Керра и четвертьволновую пластинку, получаем возможность определить φ и, наконец, $n_{II} - n_{\perp}$, что и требуется от эксперимента. Возможно также прямое измерение разницы $n_{II} - n_{\perp}$ с использованием компенсаторов.

Измерения проводят при определенной температуре или при нескольких температурах. Термостатирование ячейки Керра осуществляется с точностью до $\sim 0,2$ К. Точность измерения углов поворота составляет 10^{-3} – 10^{-4} и достигает в ряде установок 10^{-7} рад.

28.3. Теория эффекта Керра

Задача теории состоит в установлении связи разности $n_{\parallel} - n_{\perp}$, измеряемой экспериментально, с электронной поляризуемостью молекул в направлении поля и перпендикулярно полю.

Введем систему координат такую, что ось x направлена вдоль ячейки Керра (вдоль падающего луча), ось y — перпендикулярно полю и ось z — вдоль поля (см. рис. 28.4).

Показатель преломления вещества при отсутствии межмолекулярного взаимодействия обусловлен средней электронной поляризуемостью молекул \bar{b} , а их связь устанавливается уравнением молярной рефракции Лоренца — Лоренца:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3r_0} N_A \bar{b}, \quad (28.9)$$

где M — молярная масса; ρ — плотность; N_A — постоянная Авогадро.

Внешнее электрическое поле E_z создает внутреннее поле $F_z = \frac{3}{4\pi} E_z$, действующее на молекулу в направлении z . Среднее значение поляризуемости молекул вдоль z обозначим через \bar{b}_{zz} и в перпендикулярном направлении — \bar{b}_{yy} . Введем молярную константу Керра ${}_m K$ следующим образом:

$${}_m K = \frac{R_{\parallel} - R_{\perp}}{E_z^2} = \frac{R_{\parallel} - R_{\perp}}{E_z^2} \left(\frac{3}{\epsilon + 2} \right)^2. \quad (28.10)$$

Используя уравнение (28.9), получаем

$${}_m K = \frac{1}{3r_0} N_A \frac{\bar{b}_{zz} - \bar{b}_{yy}}{E_z^2} \left(\frac{3}{\epsilon + 2} \right)^2. \quad (28.11)$$

Уравнение (28.11) дает возможность выразить ${}_m K$ через молекулярные параметры поляризуемости, т. е. найти теоретическое выражение для ${}_m K$.

Однако величину ${}_m K$ можно также представить в виде функции часто экспериментально наблюдаемых величин, в том числе постоянной Керра B . Для этого в уравнении (28.11) заменим разность $\bar{b}_{zz} - \bar{b}_{yy} = \Delta b$ на выражение, которое найдем следующим образом.

Поскольку величина $\Delta\bar{b}$ мала, будем искать ее дифференцированием по n уравнения (28.9). Используя правило дифференцирования дроби $(\frac{x}{y})' = \frac{x'y - xy'}{y^2}$, получим

$$\frac{6n\Delta n}{(n^2 + 2)^2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3\epsilon_0} N_A \Delta\bar{b}. \quad (28.12)$$

При этом предполагается, что эффект электрострикции равен нулю, т. е. изменение $\Delta V = 0$ при $\epsilon_1 \neq 0$. Таким образом, имеем

$$\Delta\bar{b} = \frac{6n\Delta n}{(n^2 + 2)^2} \cdot \frac{M}{\rho} \cdot \frac{3\epsilon_0}{N_A}. \quad (28.13)$$

Подставим выражение (28.13) в уравнение (28.11) и найдем ${}_mK$, выделенный при этом в качестве множителя Δn :

$${}_mK = \frac{M}{\rho} \cdot \frac{6n}{(n^2 + 2)^2} \left(\frac{3}{\epsilon + 2}\right)^2 \frac{1}{\epsilon_1^2} \Delta n. \quad (28.14)$$

Учитывая закон Керра в форме (28.5), получаем (ϵ_1^2 сокращается)

$${}_mK = \frac{M}{\rho} B\lambda \frac{6n}{(n^2 + 2)^2} \left(\frac{3}{\epsilon + 2}\right)^2. \quad (28.15)$$

Уравнение (28.15) дает экспериментально определяемую величину ${}_mK$, выраженную через макроскопические свойства исследуемого вещества. Теперь задача состоит в том, чтобы выразить величину $\bar{b}_{zz} - \bar{b}_{yy} = \Delta\bar{b}$ через молекулярные параметры поляризуемости. В присутствии поля $F_z = \frac{4\pi}{3}\epsilon_c$ молекулы будут ориентироваться вдоль поля. В хорошем приближении, которое дает согласие с экспериментом, предполагается, что поле F_z не изменит поляризуемость молекул. Поэтому усредненные по ориентациям молекулы компоненты тензора поляризуемости \bar{b}_{ii} и \bar{b}_{ij} в лабораторной системе x, y, z будут иметь вид:

$$\bar{b}_{ii} = \sum_{\alpha=1}^3 b_{\alpha}(\cos^2(\alpha i)) \quad \text{и} \quad \bar{b}_{ij} = \sum_{\alpha=1}^3 b_{\alpha}(\cos(\alpha i) \cos(\alpha j)), \quad (28.16)$$

где $i(j) = x, y, z$; $b_{\alpha} = b_1, b_2, b_3$ — главные значения эллипсоида поляризуемости молекулы; $\cos(\alpha i)$ и т. д. — направляющие косинусы; $(\)$ — знак усреднения по ориентации молекулы.

При проведении вычислений удобно ввести углы Эйлера φ, ψ, θ для перехода от системы координат в молекуле (главные оси 1, 2, 3) к системе x, y, z , связанной с ячейкой Керра. Принимая достаточным классическое распределение Больцмана по углам, можно записать в общем виде выражение для усреднения, например

$$\langle \cos(q\psi) \cdot \cos(q\varphi) \rangle = \frac{\iiint \cos(q\psi) \cdot \cos(q\varphi) e^{-U/kT} \sin\theta d\theta d\psi d\varphi}{\iiint e^{-U/kT} \sin\theta d\theta d\psi d\varphi}, \quad (28.17)$$

где $U = U(\theta, \psi)$ — потенциальная энергия молекулы в поле E_z .

Ввиду осевой симметрии поля функция U не зависит от φ . Направляющие косинусы явно выражаются через θ, ψ, φ . Функция U может быть выражена через параметры молекулы и напряженность внутреннего поля F_z :

$$U = -\mu_z F_z - \frac{1}{2} \alpha_{zz} F_z^2, \quad (28.18)$$

где $\mu_z = \sum_{q=1}^3 \mu_q \cos(qz)$; μ_q — компонента электрического дипольного момента молекулы, произвольно ориентированной в системе координат x, y, z ; μ_q ($q = 1, 2, 3$) — компонента постоянного дипольного момента молекулы в системе главных осей эллипсоида поляризуемости; α_{zz} — компонента скалярной поляризуемости молекулы ($\alpha_{zz} = b_{zz}^{at} + b_{zz}^{el}$ — сумма атомной и электронной поляризуемости).

Для экспериментально используемых полей $\frac{U}{kT} \ll 1$, что позволяет ограничиться первыми членами разложения в ряд:

$$\exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \approx 1 + \frac{\mu_z F_z}{kT} + \frac{1}{2} \frac{\alpha_{zz} F_z^2}{kT} + \frac{\mu_z^2 F_z^2}{2k^2 T^2}. \quad (28.19)$$

В результате перехода к системе x, y, z и усреднения получается диагональная матрица

$$\begin{vmatrix} \bar{\delta}_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{\delta}_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{\delta}_{zz} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \bar{\delta}_{yy} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{\delta}_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{\delta}_{zz} \end{vmatrix}, \quad (28.20)$$

в которой $\bar{b}_{xx} = \bar{b}_{yy}$. В явном виде

$$\begin{aligned} \bar{b}_{xx} &= \frac{b_1 + b_2 + b_3}{3} + \frac{F_z^2}{45kT} [(\alpha_1 - \alpha_2)(b_1 - b_2) + (\alpha_2 - \alpha_3)(b_2 - b_3) \\ &\quad + (\alpha_3 - \alpha_1)(b_3 - b_1)] + \frac{F_z^2}{45k^2T^2} [(\mu_1^2 - \mu_2^2)(b_1 - b_2) \\ &\quad + (\mu_2^2 - \mu_3^2)(b_2 - b_3) + (\mu_3^2 - \mu_1^2)(b_3 - b_1)] \\ &= b + F_z^2(\Theta_1 + \Theta_2) \end{aligned} \quad (28.21)$$

и

$$\bar{b}_{yy} = b - (F_z^2(\Theta_1 + \Theta_2)/2), \quad (28.22)$$

где

$$\left. \begin{aligned} \Theta_1 &= (45kT)^{-1} \sum (\alpha_i - \alpha_j)(b_i - b_j), \\ \Theta_2 &= (45k^2T^2)^{-1} \sum (\mu_i^2 - \mu_j^2)(b_i - b_j). \end{aligned} \right\} \quad (28.23)$$

Следовательно,

$$\Delta \bar{b} = \frac{3}{2} F_z^2 (\Theta_1 + \Theta_2). \quad (28.24)$$

Обычно член Θ_1 называют анизотропным, а Θ_2 — дипольным. Подставим разность $\bar{b}_{xx} - \bar{b}_{yy}$ из уравнения (28.24), в уравнение (28.11), учитывая, что $F_z = \frac{2}{3} \epsilon_0 \mathcal{E}_z$. Тогда получим

$${}_{\infty}K = \frac{1}{2\epsilon_0} N_A (\Theta_1 + \Theta_2). \quad (28.25)$$

Константа ${}_{\infty}K$ в системе СИ измеряется в $\text{м}^3 \cdot \text{Кл}^2 \cdot \text{Дж}^{-2} \cdot \text{моль}^{-1}$, или $\text{м}^6 \cdot \text{В}^{-2} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Изложенная классическая теория эффекта Керра обоснована для излучения, длина волны которого далека от длины волны поглощения вещества.

Постоянная Керра B или молярная константа Керра ${}_{\infty}K$ могут иметь как положительные, так и отрицательные значения. Знак этих величин обусловлен только дипольным членом Θ_2 . Анизотропный член Θ_1 всегда больше нуля, так как последовательность уменьшения или увеличения главных значений статических $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ и электронных b_1, b_2, b_3 поляризуемостей одинакова. Однако в молекулах возможно несовпадение последовательностей (μ_1, μ_2, μ_3) и

и b_{\perp} , b_2 , b_3 . Тогда член Θ_2 становится отрицательным, как, например, в молекулах SO_2 , CH_3OCH_3 , CHCl_3 и т. п. В этих молекулах $b_{\perp} > b_{\parallel}$, т. е. электрический дипольный момент молекулы перпендикулярен наибольшему значению поляризуемости.

Выражение для Θ_1 может быть упрощено в связи с тем, что в соответствии с экспериментальными и теоретическими данными принимает следующее соотношение величин:

$$\frac{\alpha_1}{b_1} = \frac{\alpha_2}{b_2} = \frac{\alpha_3}{b_3} = \frac{P_d}{P_c} = \frac{n_{\infty}^2 - 1}{n^2 - 1} \approx 1,1 \quad (\text{или } 1,05). \quad (28.26)$$

Тогда

$$\Theta_1 = 1,1(45kT)^{-1} \sum (b_i - b_j)^2.$$

Молярная константа Керра многокомпонентной системы аддитивна и может быть записана в следующей форме, если N_i — молярная доля:

$${}_m K = \sum_i N_i {}_m K_i. \quad (28.27)$$

Уравнение (28.27) используется при исследовании растворов. Так, для двухкомпонентной системы уравнение (28.15) записывается в виде

$${}_m K_{12} = \frac{N_1 M_1 + N_2 M_2}{\rho_{12}} R_{12} \lambda \frac{6n_{12}}{(n_{12}^2 + 2)} \left(\frac{3}{\epsilon_{12} + 2} \right)^2, \quad (28.28)$$

где индексы 1 и 2 относятся соответственно к растворителю и растворенному веществу, а 12 — к раствору.

Величину ${}_m K_2$ находят экстраполяцией к бесконечному разбавлению из уравнения

$$({}_m K_2)_{\infty} = \lim_{n_2 \rightarrow 0} [{}_m K_{12} - {}_m K_1(1 - n_2)]/n_2. \quad (28.29)$$

Более точная теория эффекта Керра для конденсированных сред еще не завершена.

Таким образом, эффект Керра позволяет определить уравнение, связывающее макроскопические свойства вещества в соответствии с выражением (28.15) с главными значениями поляризуемости молекулы и проекциями дипольного момента молекулы на главные оси эллипсоида поляризуемости.

28.4. Применение метода релеевского рассеяния света и эффекта Керра

28.4.1. Определение главных значений эллипсоида поляризуемости молекул

В результате измерений молярных рефракций

$$K = \frac{1}{3\epsilon_0} N_A \frac{b_1 + b_2 + b_3}{3},$$

анизотропии поляризуемости на данных по релеевскому рассеянию

$$\gamma^2 = \frac{1}{2} [(b_1 - b_2)^2 + (b_2 - b_3)^2 + (b_3 - b_1)^2]$$

и анизотропного Θ_1 и диспersionного Θ_2 членов по данным эффекта Керра (определяемых раздельно при исследованиях в довольно широких интервалах температур в газах или на mK и γ^2 в случае жидких систем):

$$45kT\Theta_1(P_e/P_d) = (b_1 - b_2)^2 + (b_2 - b_3)^2 + (b_3 - b_1)^2$$

и

$$45k^2T^2\Theta_2 = \mu_1^2(2b_1 - b_2 - b_3) + \mu_2^2(2b_2 - b_3 - b_1) + \mu_3^2(2b_3 - b_1 - b_2)$$

в принципе возможно определение величин главных значений поляризуемости (b_1, b_2, b_3).

Так, в простейшем случае анизотропии, когда $b_1 \neq b_2 = b_3$, например для линейных молекул и молекул типа симметричного вилка, имеющих оси C_n при $n \geq 3$, достаточно двух уравнений

$$3b = b_1 + 2b_2 \quad \text{и} \quad \gamma^2 = (b_1 - b_2)^2,$$

которые дают решение при привлечении дополнительных данных, так как

$$\gamma = \pm(b_1 - b_2).$$

В более общем случае также необходимо использовать теоретические данные или проводить анализ ряда замещенных для однозначного отнесения величины b_1, b_2, b_3 .

Наиболее обоснованная система уравнений для определения b_1 , b_2 , b_3 получена из экспериментов для газовой фазы. Использование данных для растворов и тем более жидкостей предусматривает учет эффективного поля молекул в конденсированной фазе.

Для полярных молекул можно пренебречь членом Θ_1 . Эффект Керра практически дает величину Θ_2 .

Для аксиально симметричных молекул, не имеющих дипольного момента, например для этилена C_2H_4 , пара-дизамещенных бензола, нафталина и т. п., явление Керра дает ту же информацию, что и релеевское рассеяние света. Поэтому в этих случаях принципиально возможно определить только две величины из трех.

28.4.2. Определение главных значений эллипсоида поляризуемости химической связи и группы атомов

В основе использования поляризуемостей молекул лежит свойство аддитивности этих величин по связям и группам атомов как экспериментальная закономерность. Каждая связь может рассматриваться как эллипсоид поляризуемости. Ориентация его главных осей задается симметрией связи. Одна из осей совпадает с направлением связи, а главное значение этой продольной поляризуемости обозначается b_L (или $b_{||}$). Для одиночных связей предполагают эллипсоид вращения и поперечные поляризуемости обозначают b_T (или b_{\perp}). Для кратных связей типа $C=C$, $C=O$, $C=N$ и т. п. перпендикулярно плоскости атомов, присоединенных к кратным связям, вводится вертикальная поляризуемость b_V (или b_{\perp}) (рис. 28.5).

Аддитивность поляризуемости молекул подчиняется правилам тензорного суммирования. Предполагается, что конфигурация молекулы известна. Для произвольных осей эллипсоида поляризуемо-

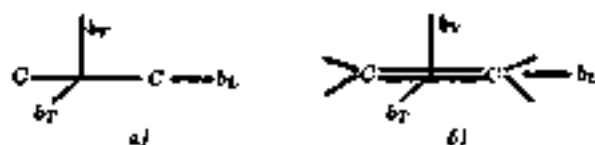


Рис. 28.5. Главные полуоси эллипсоида поляризуемости: а — одиночной и б — двойной связи углерод-углерод (b_L , b_T , b_V)

Таблица 28.1. Величины b_L , b_T и b_V (10^{-40} Кл·м²·В⁻¹) для ряда связей углеводородов

Связь	Молекулярное соединение	b_L	b_T	b_V
C-H	Алканы	0,72	(0,72)	(0,72)
C-C	Алканы	1,10	0,30	(0,30)
C-C _{ар}	Алкилбензолы	1,37-1,46	0,27-0,41	0,27-0,41
C _{ар} -C _{ар}	Бензол	2,49	0,23	0,66
C-Cl	Хлористый метил	4,07	2,18	(2,18)
C _{ар} -Cl	Хлорбензол	4,68	2,15	1,65

* C_{ар} — атом углерода в ароматической группе.

Примечание: В скобках приведены повторяющиеся в соответствии с симметрией величины.

ств. молекулы используется обычное преобразование осей эллипсоида поляризуемости связи к заданной системе x, y, z :

$$b_{xx} = \sum_p \sum_{q=L,T,V} b_p^2 \cos^2(qx); \quad b_{yy} = \sum_p \sum_{q=L,T,V} b_p^2 \cos(qy) \cos(qy), \quad (28.30)$$

где p — номер связи; $q = L, T, V$ — индексы главных значений поляризуемости связей; $\cos(qx)$ и $\cos(qy)$ — направляющие косинусы.

Затем осуществляется переход к главным осям поляризуемости молекулы. Экспериментальные значения b_L, b_T, b_V для молекулы позволяют в соответствующей группе молекул определить b_L, b_T, b_V связей. Если отсутствуют, например, данные по светорассеянию, то возможно использование констант Керра двух соединений известной структуры, содержащих последовательную связь или группу. При этом необходимо, чтобы направление электрического дипольного момента по отношению к главным осям было различно.

На основе данных по светорассеянию и эффекту Керра были определены b_L, b_T, b_V многих связей¹⁾ (табл. 28.1).

Нарушение аддитивности позволяет выявлять эффекты взаимного влияния. Так, показано, что в молекулах CH_2X_2 по сравнению с CH_3X происходит резкая перестройка эллипсоидов поляризуемости связей C-X (табл. 28.2).

¹⁾ Аддитивная схема по Де Февру предполагает $b_L(\text{C-H}) = b_T(\text{C-H}) = b_V(\text{C-H})$.

Таблица 28.2. Разности полярностей связей C-X в молекулах CH_2X_2 и CH_3X (10^{-40} Кл · м² · В⁻¹)

X	Δb_L	Δb_T	Δb_V
Cl	0,09	-0,41	0,01
Br	-0,01	0,59	0,13
I	1,69	1,38	-0,04

Изменения полностью локализованы в плоскости X-C-X (b_T), а перпендикулярная составляющая b_V практически сохраняет свое значение [$\Delta b_i = b_i^{\text{C-X}}(\text{CH}_2\text{X}_2) - b_i^{\text{C-X}}(\text{CH}_3\text{X})$] ($i = L, T, V$).

Как проявление эффекта сопряжения трактуются отклонения от аддитивных величин (табл. 28.3) в системах пара-замещенных бензолов X-C₆H₄-Y.

Таблица 28.3. Отклонения от аддитивных величин полярностей в пара-замещенных бензолах X-C₆H₄-Y (10^{-40} Кл · м² · В⁻¹)

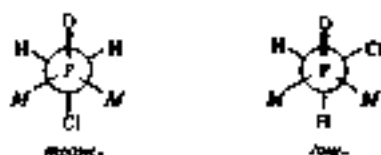
X	Y	Δb_1	Δb_2	Δb_3
NO ₂	Cl	0,82	0,53	-0,39
NO ₂	(CH ₃) ₂ N	14,22	13,14	-13,60
NO ₂	CH ₃ O	3,00	-0,32	-0,32

* Δb_1 — вдоль X-Y; Δb_2 — в плоскости бензольного кольца перпендикулярно X-Y; Δb_3 — перпендикулярно плоскости.

Можно отметить увеличение Δb_1 и уменьшение Δb_3 . Более детальная аддитивная схема, предложенная В. М. Татевским, практически включает эффекты взаимного влияния в систему расчета.

28.4.3. Изучение конформаций и внутреннего вращения молекул

Расчет по аддитивной схеме электронных полярностей молекул, а также величин b_1 , b_2 , b_3 для различных конформаций молекул, позволяет после сравнения с экспериментальной константой $\mu_{\text{эксп}}$ решить вопрос о конформации. При этом необходимо знать значения валентных углов в молекуле. Например, для молекулы диметилхлорметилфосфиноксида $\text{ClCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{CH}_3)_2$ возможны две конформации: транс и гомь



Сопоставление рассчитанных (при заданных валентных углах) и экспериментальных значений ${}_m K$ показывает, что равновесие этих форм существенно смещено в сторону транс-формы. Действительно, ${}_m K(\text{транс}) = 61 \cdot 10^{-27}$; ${}_m K(\text{ганг}) = -64 \cdot 10^{-27}$; ${}_m K_{\text{эсп}} = 49 \cdot 10^{-27} \text{ м}^5 \cdot \text{В}^{-2} \cdot \text{моль}^{-1}$ (раствор в OCl_4).

Таким методом можно определить конформацию циклических систем, положение заместителя, например аксиальное или экваториальное, угол поворота групп, соединенных одинаковой связью. Так, в молекуле $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5$ константа Керра сильно зависит от угла вращения φ около связи $\text{C}-\text{C}$. Эту зависимость можно вычислить в форме ${}_m K(\varphi)$ (рис. 28.6). Экспериментальное значение для раствора в циклогексане ${}_m K(\text{эсп}) = 43,2 \cdot 10^{-27} \text{ м}^5 \cdot \text{В}^{-2} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответствует $\varphi = 62^\circ$, что хорошо согласуется с величиной $\varphi = 70^\circ$ для газовой фазы, полученной методом газовой электрографии, и с данными рентгеноструктурного исследования.

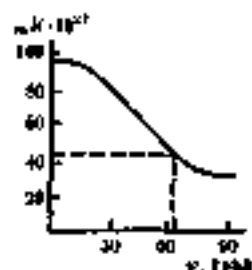


Рис. 28.6. Рассчитанная кривая ${}_m K(\varphi)$ для $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5$

При изучении равновесий с участием нескольких компонентов полезно комплексное использование методов: эффекта Керра, электрических дипольных моментов и релеевского рассеяния света.

Существенным ограничением рассмотренных методов является аддитивная схема, необходимость априорного знания величин валентных углов, использование экспериментальных данных для растворов, где теория метода недостаточно строга.

Эффект Фарадея

29.1. Явление Фарадея. Схема эксперимента

В 1845 г. М. Фарадей открыл действие магнитного поля на прохождении света в веществе. Сущность явления состоит в том, что линейно поляризованный луч света, прошедший через оптически неактивное прозрачное вещество, изменяет плоскость поляризации, если вещество помещено в магнитное поле, направленное вдоль луча. Схема эксперимента показана на рис. 29.1.

Источником света может служить ртутная лампа. Монохроматор выделяет излучение с определенной длиной волны λ (частота ν или $\omega = 2\pi\nu$). Далее поляризатор формирует линейно поляризованный луч, который направляется в отверстие в магните (электромагните), ось которого совпадает с направлением магнитного поля B . При использовании электромагнитов значения индукции достигают 1 Т с однородностью 10^{-2} Т/см в зазоре ~ 7 см. Поляриметрическая кювета для жидкостей длиной ~ 3 см и объемом ~ 2 см³ термостатируется и фиксируется в зазоре латунными держателями. Естественно, что технические данные установки могут несколько различаться. Анализатор позволяет определять угол поворота плоскости поляризации с высокой точностью (до $\sim 0,001^\circ$). Также могут последовать газы и твердые вещества, в частности молекулы, изолированные в матрице. Регистратор прошедшего излучения осуществляют фотоэлектрическими методами. Поскольку измерение угла поворота выполняется методом компенсации, т. е. до полного исчезновения прохождения света, вводится компенсатор.

В 1854 г. Вердье установил количественные соотношения для вращения плоскости поляризации в магнитном поле α :

$$\alpha = V(\lambda, T) d B, \quad (29.1)$$

где $V(\lambda, T)$ — постоянная Вердье, зависящая от длины волны λ и температуры T , является характеристикой вещества; d — длина кюветы, см; B — модуль индукции магнитного поля. При строгем рассмотрении величина α пропорциональна $\cos \theta$, где θ — угол между

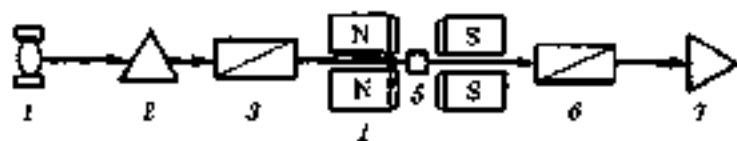


Рис. 29.1. Схема прибора для наблюдения эффекта Фарадея:

1 — источник излучения; 2 — монохроматор; 3 — поляризатор; 4 — электромагнит; 5 — кювета; 6 — анализатор; 7 — фотомultipликатор.

направлениями распространения света и магнитного поля. Обычно θ равно нулю.

Для растворов в случае невзаимодействующих веществ соблюдается аддитивность, т. е.

$$\alpha = \alpha_{\text{раств. а-в}} + \alpha_{\text{раств. в-во}}, \quad (29.2)$$

где для концентрации C растворенного вещества имеем

$$\alpha_{\text{раств. в-во}} = [\alpha_{\text{раств. в-во}}] C d B. \quad (29.3)$$

Знак угла вращения α принимается положительным для вращения плоскости поляризации по часовой стрелке, если наблюдатель смотрит на источник света и распространение света совпадает с направлением магнитного поля, т. е. условие знаков вращения совпадает с таковым для спектрополяриметрии (см. рис. 23.5). Для моля вещества вводится молярное вращение чистого вещества:

$$V_M = \frac{V}{\rho} M = \frac{\alpha}{d B \rho} M$$

или для растворов:

$$V_M = \frac{V}{C} = \frac{\alpha}{C d B}, \quad (29.4)$$

где ρ — плотность вещества.

Эффект Фарадея является общим для любых прозрачных веществ. Для оптически активных веществ угол поворота представляет сумму углов: 1) угла вращения плоскости поляризации оптически активного вещества; 2) угла вращения линейно поляризованного света вследствие эффекта Фарадея.

Постоянные Верде численно очень малы (сотые доли угловых секунд), лишь для ферромагнитных металлов углы поворота достигают значений до градуса и более. Для многих веществ плоскость

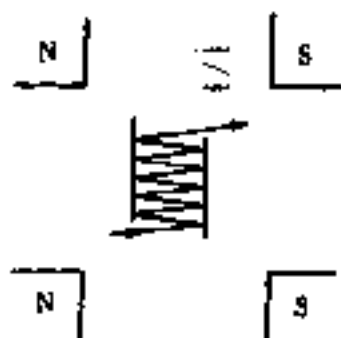


Рис. 29.2. Использование многократной кюветы в эксперименте по эффекту Фарадея

поляризации излучения вращается влево при D-линии натрия. Некоторые парамагнитные вещества имеют положительное вращение. Уравнение Вердэ (см. уравнение (29.1)) выражает зависимость знака α от направления B . Поскольку α не зависит от направления луча света по отношению к B , возможно использование многократных кювет (рис. 29.2). Этот эффект можно объяснить тем, что $\cos \theta = \cos(-\theta)$. Физически это означает, что при обратном направлении прохождения луча света его плоскость поляризации вращается в противоположную сторону по отношению к этому лучу, а по отношению к полю B — в том же направлении, т. е. получается двойное вращение (2α). Многократное отражение позволяет увеличить α до десятков градусов.

Знак вращения зависит от длины волны используемого излучения. Более полная информация о веществе может быть получена при определении дисперсии магнитного оптического вращения (ДМОВ), т. е. при изучении функции $\alpha = \alpha(\lambda)$, или $\alpha = \alpha(\nu)$. Однако можно изучать поглощение света луча с правой и левой круговой поляризацией или зависимость $\Delta\epsilon(\nu) = \epsilon_L(\nu) - \epsilon_R(\nu)$ от ν , называемую *магнитными круговыми дисперсиями* (МКД).

29.2. Теория эффекта.

Связь с эффектом Зеемана

С точки зрения классической электронной теории прохождение света через прозрачное вещество обусловлено осцилляцией электронов в молекулах (атомах), вызванных внешними полями световой волны в магнитного поля в случае эффекта Фарадея. Колеблющийся

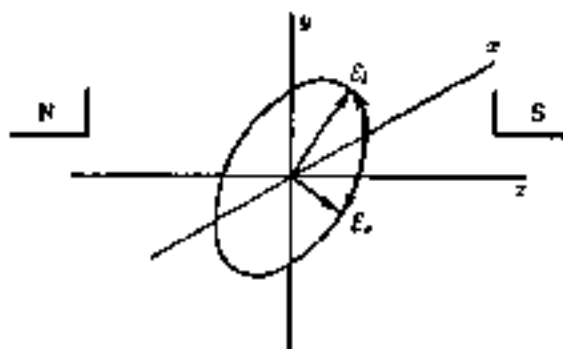


Рис. 29.3. Слагаемые для векторов E и E_{\parallel} в декартовой системе координат, в которой ось z направлена вдоль поля B .

электрон является источником вторичной волны, которая представляет собой проходящий через вещество свет.

Поскольку индукция магнитного поля световой волны значительно меньше внешнего поля, в уравнениях учитывают только последнее, т. е. $|B_{\text{внешн}}| = |B| = B_0$. Направление распространения света выбирают за ось z . Вектор напряженности электрического поля световой волны E находится в перпендикулярной плоскости xy (рис. 29.3).

При переходе к области поглощения в эксперименте по эффекту Фарадея необходимо учитывать эффект Зеемана — расщепление спектральных линий испускания и поглощения в магнитном поле. Согласно упрощенной схеме эффекта Зеемана влияние магнитного поля в направлении z состоит в том, что колеблющиеся в плоскости xy электроны можно рассматривать как вращающиеся по и против часовой стрелки (рис. 29.4). Однако сила Лоренца $F_L = -e[\mathbf{v} \times \mathbf{B}] = -e\dot{\varphi} \times \mathbf{B}$ будет изменять частоту вращения электронов. Для левого крута частота увеличивается, поскольку сила F_L направлена в центр (правило правой руки) и

$$\omega_1 = \omega_0 + \Delta\omega = \omega_0 + \frac{e}{2m} B_0. \quad (29.5)$$

Для правого крута сила F_L направлена от центра и частота уменьшается:

$$\omega_2 = \omega_0 - \frac{e}{2m} B_0. \quad (29.6)$$

Таким образом, дисперсионные кривые $n_+(\omega)$ и $n_-(\omega)$ будут иметь одинаковый характер, но окажутся смещенными по оси аб-

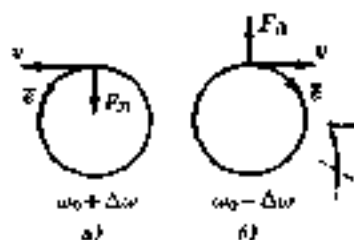


Рис. 29.4. Схема действия сил Лоренца:

для левого круга (а) при движении электрона против часовой стрелки частота вращения увеличивается, для правого круга (б) — уменьшается.

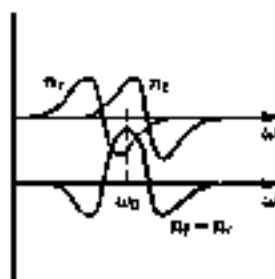


Рис. 29.5. Кривые дисперсии $n_r(\omega)$ и $n_i(\omega)$ и разность $n_r(\omega) - n_i(\omega) = \Delta n(\omega)$ в магнитном поле B .

сисст. На рис. 29.5 представлены кривые $n_r(\omega)$, $n_i(\omega)$ и $n_r(\omega) - n_i(\omega)$ в широкой области ω , включающей поглощение. Эти кривые могут быть получены из уравнений с учетом поглощения. В связи со сдвигом вправо по оси ω для кривой $n_r(\omega)$ для области $\omega \ll \omega_0$ имеем $n_i - n_r < 0$, т. е. вращение влево. Однако в области поглощения $n_i > n_r$, т. е. вращение положительное. Затем снова вращение становится отрицательным.

Эффект Зеемана для нескольких электронов с учетом спина электрона имеет более сложный характер («аномальный» или сложный эффект Зеемана). Его рассмотрим далее следует проводить на основе квантовой механики.

В магнитном поле B вырожденные электронные энергетические уровни E атомов и молекул для полного момента нипульса $J \neq 0$ расщепляются на ряд уровней, расстояние между которыми пропорционально $|B| = B$. Частоты перехода между уровнями E'' и E' , например в спектрах поглощения, будут определяться уравнением

$$\omega = \omega_0 + \frac{eB}{2m} (g_J M_J - j_J M_{Jr}), \quad (29.7)$$

где g — фактор Ланде; M_J — магнитное квантовое число, которое изменяется от $-J$ до $+J$.

Спектры поглощения подчиняются следующим правилам отбора: $\Delta M = 0, \pm 1$. При наблюдении вдоль поля $\Delta M = \pm 1$.

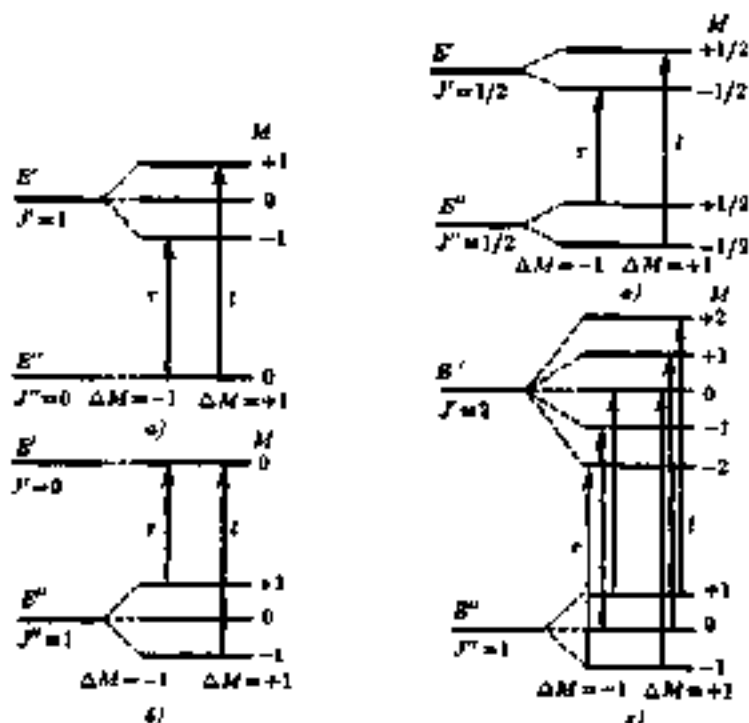


Рис. 29.6. Эффект Зеемана — расщепление вырожденных уровней в поле:

показаны переходы с правильными отборами $\Delta M = \pm 1$ для испускания или поглощения вдоль поля B и определенной поляризации r или l .

Переход для $\Delta M = +1$ обладает круговой поляризацией влево, а для $\Delta M = -1$ — вправо (рис. 29.6). Нижний уровень соответствует $M < 0$, так как в поле B разность энергий $\Delta E = \mu_B B M$ (μ_B — магнетон Бора — единица магнитного момента). Из-за расщепления основного состояния изменяется его заселенность и, следовательно, интенсивность поглощения для компонент различна.

Таким образом, квантово-механическое объяснение эффекта Фарадея состоит в том, что в магнитном поле B имеет место расщепление вырожденных электронных уровней атома и молекулы, переходы между которыми происходят с поляризованной излучением вправо ($\Delta M = -1$) и влево ($\Delta M = +1$).

Если в молекуле нет вырождения электронных уровней, то эффект Фарадея возникает в связи с возмущением собственных волновых функций в поле ψ_0 и потерей ими центра в плоскости симметрии. Так, возмущенная волновая функция ψ может быть выражена через функцию в отсутствие поля (ψ_0) и волновые функции возбужденных состояний молекулы (ψ_k) уравнением

$$\psi = \psi_0 + \sum_k c_k \psi_k \quad (29.8)$$

В первом порядке теории возмущения

$$c_k \approx \frac{-B \int \psi_0 \frac{\partial}{\partial \theta} \psi_k d\tau}{E_0 - E_k} \quad (29.9)$$

где θ — угол, отсчитываемый от B ; E_0 и E_k — энергии состояний соответственно ψ_0 и ψ_k .

Анализ уравнения (29.9) показывает, что если $\psi_0 = 2p_x$, то $\psi_k = 3d_{xy}$ и дает чувствительный вклад в c_k , т. е. в деформацию ψ_0 . Для орбитали $\psi_0 = 2s$ в возмущении участвует $4f$ -орбиталь. Эффект Фарадея, обусловленный π -связью, будет больше, чем обусловленная σ -связью, поскольку разница в энергии $E_{2p} - E_{3d}$ меньше, чем $E_{2s} - E_{4f}$. К сожалению, как это ясно из уравнения (29.8), точное решение прямой задачи затруднено в связи с тем, что волновые функции молекул неизвестны.

29.3. Магнитный круговой дихроизм (МКД) и дисперсия магнитного оптического вращения (ДМОВ)

Эффект Фарадея зависит от частоты используемого света. Изменяя частоту падающего света в значительном интервале, можно получить зависимость угла вращения от частоты $\alpha(\omega)$, т. е. кривую ДМОВ. Для приведенных примеров снятия вырождения уровней в поле (рис. 29.6) кривые ДМОВ будут существенно различны. Для переходов на рис. 29.6, а дисперсионные кривые показателей преломления $n_d(\omega)$ и $n_r(\omega)$ сдвинуты одна относительно другой (кривая ДМОВ показана на рис. 29.5). Для вырожденного основного электронного состояния (рис. 29.6, б) заселенности расщепленных подуровней в магнитном поле различны. Это существенно изменяет

форму кривой $\alpha(\omega)$, даже больше, чем различие собственных частот $\omega_0(r)$ и $\omega_0(l)$. Поэтому кривая разности $n_r(\omega) - n_l(\omega)$ по форме практически повторяет кривую $n(\omega)$ или кривую ДОВ (см. гл. 23).

При вырождении основного и возбужденного электронных состояний (рис. 29, в и г) электронным переходам будут соответствовать более сложные кривые ДМОВ.

Эффекты Фарадея в виде ДМОВ очень чувствительны к наличию в молекуле расщепления электронных уровней энергии, хотя само расщепление невелико, особенно по сравнению с шириной полосы поглощения. Сдвиг же кривых $n_r(\omega)$ и $n_l(\omega)$ и разность этих кривых простираются на значительный интервал частот. Так, расщепление линий в электронных спектрах испускания или поглощения молекул в полях ~ 1 Т составляет ~ 1 см $^{-1}$. В то же время ширина полос в конденсированной фазе достигает 10^3 см $^{-1}$.

Однако практически более удобно изучение МКД (магнитного кругового дихроизма), которое заключается в измерении кривых $\Delta\epsilon_B(\omega) = \epsilon_l(\omega) - \epsilon_r(\omega)$ для различных ω ($\epsilon_l(\omega)$ и $\epsilon_r(\omega)$ — молярные коэффициенты поглощения). Кривые МКД для данного электронного перехода в меньшей степени зависят от наличия других переходов, т. е. от эффектов фона, чем кривые ДМОВ.

Схема эксперимента МКД аналогична КД (см. гл. 24). После четвертьволновой пластинки лучи с круговой поляризацией r и l проходят через кювету, находящуюся в поле E . Обычно последуют растворы, жидкости или твердые тела.

Методами теории возмущений получено следующее выражение для $\Delta\epsilon_B(\omega)$ при переходе из состояния a в состояние j изотропного вещества

$$\Delta\epsilon_B(\omega) = -6,4723 \cdot 10^{-7} \left[Af(\omega) + \left(B + \frac{C}{kT} \right) g(\omega) \right]. \quad (29.10)$$

где величины A , B , C выражаются через электрические и магнитные дипольные моменты перехода $a \rightarrow j$:

$$A = \frac{3}{4\epsilon_0} \sum_j [(\psi_j | \hat{\mu}_{mz} | \psi_a) - (\psi_a | \hat{\mu}_{mz} | \psi_j)] [m((\psi_a | \hat{\mu}_{ez} | \psi_j) \langle \psi_j | \hat{\mu}_{ez} | \psi_a \rangle)]; \quad (29.11)$$

$$\begin{aligned}
 B = \frac{3}{d_a} \sum_j \operatorname{Im} \left[\sum_{k \neq 0} \frac{\langle \psi_k | \hat{\mu}_{mx} | \psi_0 \rangle}{h \omega_{k0}} (\langle \psi_0 | \hat{\mu}_{xz} | \psi_j \rangle \langle \psi_j | \hat{\mu}_{yz} | \psi_k \rangle \right. \\
 - \langle \psi_0 | \hat{\mu}_{yz} | \psi_j \rangle \langle \psi_j | \hat{\mu}_{xz} | \psi_k \rangle) + \sum_{k \neq j} \frac{\langle \psi_j | \hat{\mu}_{mx} | \psi_0 \rangle}{h \omega_{kj}} (\langle \psi_0 | \hat{\mu}_{xz} | \psi_j \rangle \\
 \left. \times \langle \psi_k | \hat{\mu}_{yz} | \psi_0 \rangle - \langle \psi_0 | \hat{\mu}_{yz} | \psi_j \rangle \langle \psi_k | \hat{\mu}_{xz} | \psi_0 \rangle) \right]; \quad (29.12)
 \end{aligned}$$

$$C = \frac{3}{d_a} \sum_j \langle \psi_0 | \hat{\mu}_{mxz} | \psi_0 \rangle \operatorname{Im} (\langle \psi_0 | \hat{\mu}_{xz} | \psi_j \rangle \langle \psi_j | \hat{\mu}_{yz} | \psi_0 \rangle); \quad (29.13)$$

d_a — степень вырождения основного уровня a ; $\hat{\mu}_{mx}$ — оператор магнитного дипольного момента вдоль оси x .

Функция $g(\omega)$ в уравнении (29.10) представляет форму линии поглощения при частоте ω_{j0} с полушириной γ_{j0} :

$$g(\omega) = \frac{\omega^2 \gamma_{j0}}{(\omega_{j0}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma_{j0}^2}, \quad (29.14)$$

а функция $f(\omega)$ — ее производную:

$$f(\omega) = \frac{4\omega \omega_{j0} \omega^3 (\omega_{j0}^2 - \omega^2) \gamma_{j0}}{h [(\omega_{j0}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma_{j0}^2]^2}. \quad (29.15)$$

Обе функции представлены на рис. 29.7.

Величина A в уравнении (29.10) определяется вырождением основного или возбужденного электронных состояний, т. е. связана

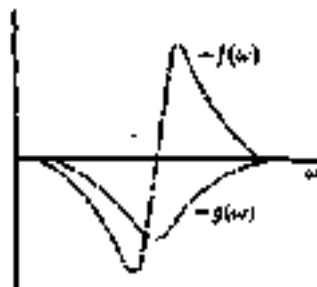


Рис. 29.7. Графики зависимости функций $-g(\omega)$ и $-f(\omega)$

с эффектом Зеемана первого порядка. Коэффициент B существует для любого перехода и не зависит от вырождения, так как определяется смешением электронных состояний в магнитном поле. Эта величина включает только недиагональные элементы матрицы оператора магнитного дипольного момента. Коэффициент C не равен нулю только при вырождении основного электронного состояния, особенно для нечетного числа электронов в молекуле. Этот терм определяет зависимость МКД от температуры, поскольку заселенность расщепленных в магнитном поле уровней будет различной.

Суммарная кривая $\Delta \epsilon_B(\omega)$ зависит от соотношения $A : B : C$. Если преобладает коэффициент A , то $\Delta \epsilon_B(\omega)$ изменяется как $\partial f / \partial \omega$. При $C \gg A$ кривая $\Delta \epsilon_B(\omega)$ имеет симметричный вид функции $g(\omega)$. Коэффициент B обычно меньше A и C , которые определяют форму кривой МКД. Задача эксперимента состоит в том, чтобы определять A , B , C и на их основе оценить знаки и численные значения магнитных и электрических дипольных моментов переходов.

Величины A , B и C определяются из экспериментальных кривых МКД методами моментов. Поскольку экспериментально удобнее измерять молярную эллиптичность $[\theta]_M = 3300 \Delta \epsilon$, коэффициенты A , B , C соответственно равны (в СИ):

$$A = 3,093 \cdot 10^{-24} \int d\omega (\omega - \omega_{j_0}) [\theta]_M / \omega, \quad (29.16)$$

$$B + \frac{C}{kT} = -3,093 \cdot 10^{-26} \int d\omega [\theta]_M / \omega, \quad (29.17)$$

где ω_{j_0} — центр полосы.

Чтобы найти величины B и C , изучают температурную зависимость МКД. Для двух и большего числа переходов картина МКД усложняется в связи с перекрывающимися кривых МКД. Важно то, что положительный пик МКД ($[\theta]_M > 0$ и $\epsilon_1 - \epsilon_2 = \Delta \epsilon > 0$) соответствует отрицательной величине коэффициента B и наоборот.

Поскольку A и C обусловлены вырождением, они не равны нулю для молекул, обладающих осью симметрии C_n при $n \geq 3$. Необходимо отметить, что энантиомеры имеют одинаковые кривые МКД. При изучении энантиомера наблюдается аддитивность МКД и КД.

29.4. Применение эффекта Фарадея в химии

29.4.1. Аддитивные свойства постоянной Вердэ

В связи с трудностями расчета эффекта Фарадея, возникающими из-за отсутствия точных выражений для электронных волновых функций молекул, в органической химии используются эмпирические закономерности, связывающие константу Вердэ с химическим строением молекул. Так, для гомологических рядов производных $XCH_2(CH_2)_nCH_3$, где $X=CH_3, OH, CHO$ и т. д., имеет место аддитивность, например, величин $V_M(CH_2)$. Соединения с кратной связью имеют величину V_M больше, чем для насыщенного соединения.

На основе данных при исследовании большого числа органических и элементоорганических соединений установлено, что каждой связи между атомами A и B можно отнести парциальную величину

$$V_M = \left(\frac{A}{n_A} - \frac{B}{n_B} \right),$$

где A и B — элементы; n_A и n_B — число валентных электронов соответственно в A и B .

Так, для ряда связей углерод-углерод получено, мкрад: в C_2H_6 $V_M(\frac{6}{4} - \frac{6}{4}) = 18,5$; в $CH_2=CH_2$ $V_M(\frac{6}{2} - \frac{6}{2})_{s+p} = 135$; в $CH \equiv CH$ $V_M(\frac{3C}{4} - \frac{3C}{4})_{s+2p} = 173$. При переходе от связей углерод-углерод к связям углерод-элемент IV группы (\mathcal{E}) значение $V_M(\frac{C}{4} - \frac{\mathcal{E}}{4})$ увеличивается от 74 мкрад для C-Si до 278 мкрад для C-Pb. В одном периоде имеет место увеличение $V_M(\frac{C}{4} - \frac{2}{2})$ при переходе от IV группы к VII.

Отклонения от аддитивности могут быть интерпретированы как проявление специфических эффектов взаимного влияния атомов и групп атомов. Так, в молекулах с сопряженными связями наблюдаются значительно большие величины V_M , чем полученные в расчете по аддитивной схеме. В производных бутадиена это превышение (экзальтация) составляет ~ 120 мкрад. В системах $C \equiv C - C \equiv C$ отклонение меньше (около 63 мкрад). Данные подобного типа очень полезны для выявления характера взаимного влияния. На основе данных по эффекту Фарадея было высказано предположение о резком уменьшении ароматичности в молекулах фторбензола C_6H_5F , фурана, пиррола, увеличение ароматичности в N -оксиде пиридина

 $N \rightarrow O$ по сравнению с самим пиридином.

29.4.2. Изучение электронных переходов в комплексных соединениях с помощью МКД

Прямые наблюдения эффекта Зеемана сложных молекул из-за большой ширины полос в электронном спектре практически невозможны. Метод МКД позволяет определить электронные переходы в магнитном поле, поскольку они имеют различную круговую поляризацию (см. рис. 28.6). При использовании МКД получается сумма полос поглощения, сдвинутых на небольшую величину, но имеющих разный знак $\Delta\epsilon = \epsilon_l + (-\epsilon_r)$. Информация об электронных переходах в эффекте Фарадея в форме МКД и в эффекте Зеемана в принципе одинакова.

Важно отметить, что по сравнению с электронной спектроскопией метод МКД потенциально позволяет обнаружить слабый переход вблизи сильной полосы, так как $\Delta\epsilon/\epsilon$ такого перехода может быть больше, чем для сильной полосы, или может иметь противоположный знак. Здесь ситуация такая же, как и в случае КД оптически активных молекул (см. гл. 24).

Таким образом, метод МКД является одним из вариантов метода электронной спектроскопии.

В подавляющем большинстве молекул органических соединений основной электронный уровень не вырожден. Это означает, что для них коэффициент C равен нулю (см. уравнение (29.10)).

Наиболее широко МКД используется для исследования неорганических и комплексных соединений, включающих основания нуклеиновых кислот и полинуклеотиды. Так, в электронном спектре

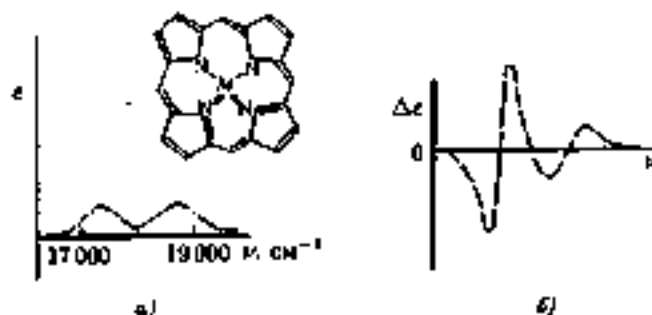


Рис. 29.5. Качественное разложение электронного спектра поглощения (а) и МКД (б) для металлопорфиринов

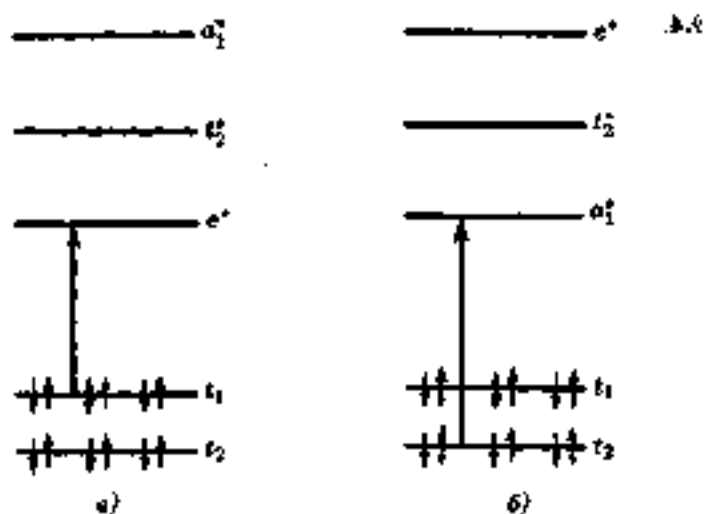


Рис. 29.9. Возможные схемы электронных переходов для $TiCl_4$.

металлопорфиринов, имеющих симметрию D_{4h} , наблюдаются две полосы (рис. 29.8). Оба возбужденных состояния дважды вырождены. Из кривой МКД видно, что коэффициент A первого перехода во много раз больше второго. Для различных металлов это соотношение составляет в среднем 9 : 1. Значение коэффициента B существенно зависит от заместителей в кольцах МКД очень чувствительным к степени окисления железосодержащих порфиринов.

На примере молекулы $TiCl_4$, основное состояние которой спарено (e^g), можно показать эффективность применения метода МКД. Для этой молекулы был решен вопрос о том, на какой возбужденный уровень совершается электронный переход. Верхние занятые уровни t_1 и t_2 принадлежат несвязывающим молекулярным орбиталям лигандов (рис. 29.9). Из МКД эксперимента по знаку и величине μ_{ex} следует, что электронный переход a должен быть записан как $A_1 \rightarrow T_2$ ($t_1 \rightarrow e^*$). Расчеты на основе ИПДД МО оказались ненадежными, так как привели к выводу о переходе $t_2 \rightarrow a_1$ (рис. 29.9, б). Благодаря высокой чувствительности метод МКД позволяет изучать запрещенные переходы в тетраэдрических соединениях, в нонах редкоземельных элементов и ряде других нонов.

29.4.3. Аналитические применения эффекта Фарадея

Созданы установки промышленного типа, работающие в переменных магнитных полях. Измерения вращения плоскости поляризации производятся методом компенсации при сравнении магнитооптических параметров изучаемого и стандартного вещества. Точность измерения углов поворота составляет $\sim 0,05^\circ$.

В связи с высокой чувствительностью и возможностями автоматизации метод на основе эффекта Фарадея используется для качественного и количественного анализа жидкостей определения элементного и молекулярного составов с точностью до тысячных долей мас. % в любом диапазоне изменения концентраций. В настоящее время можно проводить анализ редкоземельных элементов, хлорсодержащих органических соединений, соединений с двойными, тройными и сопряженными кратными связями, неорганических и органических кислот и т. п.

* * *

Оптические методы нашли широкое применение в решении задач химического строения и физических свойств молекул различных классов. Важно отметить, что для определения главных значений тензора электронной поляризуемости используются данные нескольких методов, например данные по молекулярной рефракции, степени депolarизации релеевского рассеяния, двулучепреломления (электрического эффекта Керра) и электрических дипольных моментов. Такая интеграция методов требует более строгого подхода в интерпретации определяемых физических величин. Особенно этот вопрос остро стоит в связи с использованием теории взаимодействия излучения с изолированными молекулами. Учет влияния молекул жидкой среды требует дальнейшей разработки теории.

В плане развития экспериментальных исследований необходимы данные о поляризуемости ионов свободных радикалов молекул в возбужденных состояниях, которые могут быть использованы для изучения механизмов химических реакций.

В этом разделе методика эффекта Фарадея занимает несколько особое положение, так как данные этого метода находят основное использование в области спектроскопии. Вместе с тем, аддитивность константы Верде в определенном смысле соответствует аддитивности поляризуемостей. В настоящее время требуется более

глубокая теория, связывающая химическое строение и величину постоянных Верде.

Наиболее важно примененные эффекта Фарадея, а именно магнитного кругового дихроизма, в относительно высокосимметричных системах, таких как координационные соединения, ароматические соединения и биологически активные соединения. Этот метод имеет значительные преимущества перед методом электронных спектров поглощения. Однако слишком еще преобладает эмпирический подход к анализу экспериментальных данных. Необходимо дальнейшее развитие теории метода.

Контрольные вопросы и задания

Глава 27

1. Почему наиболее эффективным является изучение рассеяния света под углом 90° к падающему?
2. Какая роль флуктуационных неоднородностей в теории релеевского рассеяния?
3. Почему анизотропия молекул вызывает деполаризацию рассеянного излучения?
4. Что такое степень деполаризации рассеяния и как она зависит от характера поляризации падающего излучения и величины анизотропии поляризуемости?
5. Какие условия необходимы, чтобы теория деполаризации рассеяния в газах могла быть использована для рассеяния в жидкостях и растворах?
6. Как применяется принцип аддитивности в теории деполаризации рассеяния?
7. Опишите схему эксперимента по измерению степени деполаризации рассеянного света.

Глава 28

8. Как формулируется закон Керра? В чем состоит искусственная анизотропия вещества в электрическом поле?
9. Опишите схему и условия эксперимента для наблюдения электрического явления Керра.
10. Почему при прохождении ячейки Керра линейно поляризованный луч становится эллиптически поляризованным?
11. Сформулируйте определение молярной константы Керра.

12. Какие экспериментальные данные необходимы для расчета молярной константы Керра индивидуального вещества?
13. Выведите уравнение молярной константы Керра, выраженной через главные значения тензора электронной поляризуемости.
14. Объясните качественно температурную зависимость константы Керра.
15. Чем определяется знак молярной константы Керра?
16. Как выражается аддитивность в уравнении для молярной константы Керра?
17. Как решается задача определения главных значений тензора электронной поляризуемости молекул?
18. Как решается задача расчета главных значений тензора электронной поляризуемости химических связей в молекулах?
19. Как решается задача о конформации молекул на основе экспериментальных величин молярных констант Керра?

Глава 20

20. В чем состоит явление Фарадея?
21. Сформулируйте уравнение Вердье.
22. Опишите схему и условия эксперимента для изучения явления Фарадея.
23. Как классическая электронная теория объясняет явление Фарадея? Выведите уравнение для угла вращения линейно поляризованного света при прохождении его через вещество параллельно приложенному магнитному полю.
24. В чем состоит связь явления Фарадея и Зеемана?
25. Почему в явлении Фарадея наблюдается искусственная анизотропия для лучей с правой и левой круговой поляризациями?
26. Какие величины входят в уравнение для магнитного кругового дихроизма молекул? Каков их физический смысл?
27. Какие применения в химии имеют явление Фарадея и магнитный круговой дихроизм?

Заключение

В учебнике изложены теоретические основы, схемы и условия эксперимента, а также наиболее важные применения в химии физических методов исследования. Некоторые методы исследования развиваются в нескольких направлениях и поэтому нельзя назвать точно их число.

В целом представлено более двадцати физических методов. Не все методы одинаково широко используются. Различна и значимость результатов исследования. Тем не менее, данные каждого метода являются уникальными. Несмотря на достигнутую разработанность ряда методов, процесс развития, углубления и расширения применений практически всех методов продолжается.

К большому сожалению, следует отметить, что некоторые методы практически не используются в нашей стране из-за отсутствия соответствующей аппаратуры, что существенно снижает уровень исследований. Это касается частично спектроскопии ЯМР, а также фотоэлектронной спектроскопии, колебательного кругового дихроизма, магнитного кругового дихроизма. Можно только надеяться на то, что дальнейшее развитие научного приборостроения ликвидирует этот пробел.

Вне зависимости от практических возможностей использования того или другого метода постоянную ценность представляют принципиальные возможности методов. Освоение этого материала должно способствовать более глубокому пониманию и решению химических проблем.

Важным вопросом является развитие практических навыков в использовании физических методов. Реально, по-видимому, это осуществить на ограниченном числе методов типа масс-спектрометрия, ИК, УФ и ЯМР спектроскопии и некоторых других методах.

Книга может быть полезна для преподавания математики и физики, так как выделяет те разделы этих предметов, которые важны для химии. Так, кроме дифференциального и интегрального исчисления, химия, активно использующему физические методы в своей работе, необходимы разделы линейной алгебры, теории групп и интегральных преобразований. Для решения обратных задач особое значение имеют вычислительные методы. С точки зрения преподавания физики важно уделить внимание вращательному движению, магнитным явлениям и, конечно, квантовой механике, ее приближенным методам решения уравнения Шредингера, особенно методу теории возмущений. Некоторые задачи физического практикума также могут быть ориентированы на дальнейшее использование в практике физических методов исследования в химии.

С целью взаимного согласования курсов лекций материал данного учебника может быть также использован в курсах «строение молекулы», «физическая химия», «органическая химия», «неорганическая химия», «аналитическая химия» и др.

Принятые обозначения основных величин

ABC	—	вращательные постоянные
a_0	—	боровский радиус $\left(\frac{a^3}{\pi \cdot v^2}\right)$
B	—	магнитная индукция
c	—	скорость света в вакууме
e	—	заряд электрона
h	—	постоянная Планка
I_x, I_y, I_z	—	моменты инерции в главных осях инерции x, y, z
k	—	постоянная Больцмана
M	—	молекулярная масса
M_Q	—	проекция момента перехода ($Q = X, Y, Z$)
m_e	—	масса покоя электрона
m_p	—	масса покоя протона
N_A	—	постоянная Авогадро
n	—	показатель преломления
R	—	универсальная газовая постоянная
r_n	—	равновесное межъядерное расстояние
T	—	термодинамическая температура
ω	—	угловая скорость (круговая частота $2\pi\nu$)
(\dots)	—	знак усреднения (интегрирования с нормировкой)
α	—	поляризуемость
\mathcal{E}	—	напряженность электрического поля
ϵ	—	диэлектрическая проницаемость
ϵ_0	—	электрическая постоянная
ϵ	—	мольный коэффициент экстинкции
λ	—	длина волны излучения или потока частиц
μ_B	—	магнетон Бора
μ	—	собственный электрический дипольный момент
ν	—	частота излучения
ρ	—	плотность вещества
$\Psi_s, \Psi_v, \Psi_r,$ E_s, E_v, E_r	—	волновые функции и энергии электронного, колебательного и вращательного состояний соответственно
ω	—	волновое число

Библиографический список

Общий

- Визляков Л. В., Пенгин Ю. А. Физические методы исследования в химии. Структурные методы и оптическая спектроскопия. — М.: Высшая школа, 1987.
- Визляков Л. В., Пенгин Ю. А. Физические методы исследования в химии. Радиационные и аналитические методы. — М.: Высшая школа, 1989.
- Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул. — М.: Издательство, 1949.
- Грибов Л. А. Введение в молекулярную спектроскопию. — М.: Наука, 1976.
- Гиллеспи Р., Харгиттан И. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочкой и строения молекул. — М.: Мир, 1992.
- Драго Р. Физические методы в химии. Т. 1, 2. — М.: Мир, 1981.
- Ельяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия. — М.: Физматлит, 1962.
- Зоркий И. М. Симметрия молекул и кристаллическая структура. — М.: Изд-во МГУ, 1986.
- Иоффе В. В., Костиков Г. Р., Разин В. В. Физические методы определения строения органических соединений. — М.: Высшая школа, 1984.
- Машкин В. Н., Сидякин В. Я., Михайлов Р. М. Теория строения молекул. — Ростов-на-Дону: Феникс, 1997.
- Молекулярные структуры. Предсказательные методы исследования / Под ред. А. Домешкаво, И. Харгиттан. — М.: Мир, 1997.
- Пенгин Ю. А., Тарасович В. Н. Новые методы спектроскопии в химии. — М.: Знание, 1975.
- Татевский В. М. Строение молекул. — М.: Химия, 1977.
- Экспериментальные методы химической квантовой. / Под ред. Н. М. Эмануэля и Г. Б. Сергеева. — М.: Высшая школа, 1989.

К первой части (главы 1, 2)

- Акопин М. Е., Голыгин А. В., Родион А. А. Фотооптическая спектроскопия молекул. — СПб.: Изд-во СПбГУ, 1996.
- Вейн Дж. Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии. — М.: Мир, 1964.
- Горохов Л. Н. Масс-спектрометрия в неорганической химии. — М.: Знание, 1984.

- Лейсан Т., Верси М. Спектроскопия полного циклотронного резонанса. — М.: Мир, 1980.
- Семенов Г. А., Николаев Е. Н., Фрациева К. Е. Применение масс-спектрометрии в неорганической химии. — Л.: Химия, 1976.
- Сидоров Л. Н., Коробов М. В., Журавлева Л. В. Масс-спектральные термодинамические исследования. — М.: Изд-во МГУ, 1985.
- Сысоев А. А., Чулакин М. С. Введение в масс-спектрометрию. — М.: Атомиздат, 1977.
- Терентьев П. В. Масс-спектрометрия в органической химии. — М.: Высшая школа, 1979.

К второй части (главы 3, 4)

- Дипольные моменты в химии комплексных соединений. — Изд-во Ростовского университета, 1976.
- Минкин В. И., Осипов О. А., Жданов Ю. А. Дипольные моменты в органической химии. — Л.: Химия, 1968.
- Поталов А. А. Молекулярная диалектометрия. — Новосибирск: ВО «Наука», 1994.
- Римей Н. Молекулярные пучки. — М.: ИЛ, 1960.

К третьей части (главы 5, 6, 7)

- Вилков Л. В., Мастрюков В. С., Садова Н. Н. Определение геометрического строения свободных молекул. — Л.: Химия, 1978.
- Слончев В. Спектры комбинационного рассеяния галообразных веществ, полученные на приборах высокой разрешающей силы / В кн.: Успехи спектроскопии. / Под ред. Г. У. Толсона. — М.: ИЛ, 1963.
- Теоретические основы газовой электрографии. / Вилков Л. В., Авакьян М. Г., Засорин Е. З. и др. — М.: Изд-во МГУ, 1974.
- Харгиттан М., Харгиттан И. Геометрия молекул координационных соединений в паровой фазе. — М.: Мир, 1976.

К четвертой части (главы 8, 9, 10, 11, 12)

- Волькенштейн М. В., Грибов Л. А., Ельшинич М. А., Степанов В. И. Колебания молекул. — М.: Наука, 1972.
- Гейсберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. — М.: Издательский центр, 1949.
- Грасселли Дж., Снейдман М., Валкин В. Применение спектроскопии КР в химии. — М.: Мир, 1984.
- Коптов Г. С., Певтун Ю. А. Расчет колебаний молекул. — М.: Изд-во МГУ, 1977.

Насименто К. ИК спектры и спектры КР неортогональных и координационных соединений. — М.: Мир, 1991.

Сылт А. Прикладная ИК спектроскопия. — М.: Мир, 1982.

Финч А., Гейтс П., Редклиф К., Диксон Ф., Бенгли Ф. Применения длинноволновой ИК спектроскопии в химии. — М.: Мир, 1973.

Кочнов Н. В., Курашвили Г. М., Пентин Ю. А., Ягола А. Г. Обратные задачи колебательной спектроскопии. — М.: Изд-во МГУ, 1993.

К пятой части (главы 13, 14, 15)

Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. — М.: Мир, 1969.

Корджкин В. А. Электронные спектры молекул. — М.: Изд-во МГУ, 1984.

Кузьменко Н. Е., Кузнецова Л. А., Кузяков Ю. Я. Факторы Франка — Кондона двухатомных молекул. — М.: Изд-во МГУ, 1984.

Штерн Ф., Тиммонс К. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. — М.: Мир, 1974.

К шестой части (главы 16, 17)

Зигбан К., Норлинг К., Фильман А. и др. Электронная спектроскопия: Пер. с англ. — М.: Мир, 1971.

Карлсон Т. А. Фотоэлектронная и оже-спектроскопия: Пер. с англ. — Л.: Машиностроение, 1981.

Мишачев Х. М., Антошин Г. В., Шаширо В. С. Фотоэлектронная спектроскопия и ее применение в катализе. — М.: Наука, 1981.

Нефедов В. И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. — М.: Химия, 1984.

Пентин Ю. А., Тарасевич В. Н. Новые методы спектроскопии в химии. — М.: Знание, 1975.

К седьмой части (главы 18, 19, 20)

Вучаченко А. Л. Химическая поляризация ядер и электронов. — М.: Наука, 1974.

Верти Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. — М.: Мир, 1975.

Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. — М.: Мир, 1984.

Конин В. И., Еришов В. А., Кольцов А. М. ЯМР-спектроскопия в органической химии. — М.: Химия, 1983.

Нюффе В. В., Костиков Р. Р., Разин В. В. Физические методы определения строения органических соединений. — М.: Высшая школа, 1984.

Лундин А. Г., Фадин Э. И. ЯМР-спектроскопия. — М.: Наука, 1986.

Сергеев Н. М. Спектроскопия ЯМР — М.: Изд-во Мир, 1981.

Эриксон Р., Поддихлузен Дж., Вондун А. ЯМР в одном и двух измерениях. — М.: Мир, 1990.

К восьмой части (главы 21, 22)

Мессобауэровская спектроскопия. / Под ред. У. Ганзера. — М.: Мир, 1983.

Семин Г. К., Бабушкина Т. А., Якобсон Г. Г. Применение ядерного квадрупольного резонанса в химии. — Л.: Химия, 1972.

К девятой части (главы 23, 24, 25, 26)

Вайнштейн В. К. Современная кристаллография. Т. I. — М.: Наука, 1979.

Джерасси К. Дисперсия оптического вращения. — М.: ИЛ, 1962.

Дисперсия оптического вращения и круговой дихроизм в органической химии. / Под ред. Г. Снатке. — М.: Мир, 1970.

Дунана В. В., Рухадзе Е. Г., Поляков В. М. Получение и исследование оптически активных веществ. — М.: Изд-во МГУ, 1979.

Хоккинс Е. Абсолютная конфигурация комплексов металлов. — М.: Мир, 1974.

К десятой части (главы 27, 28, 29)

Верацянтин А. Н. Полярность молекул. — М.: Наука, 1980.

Вукс М. Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1977.

Вукс М. Ф. Электрические и оптические свойства молекул и конденсированных сред. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1984.

Жевандров Н. Д. Применения поляризованного света. — М.: Наука, 1978.

Калицкий Н. И. Волновая оптика. — М.: Высшая школа, 1978.

Предметный указатель

- Абсолютная конфигурация молекулы 605
- Адиабатическое приближение Борна — Оппенгеймера 313
- Азетилен 177, 179
- Азосоединения 251
- Акролеин 194
- Алкены 251
- Алкильные радикалы 487
- Алканы 251
- Аллен 142, 251
- Альдегиды 251
- Амины 57
- Аммиак 258
- Амплитуда рассеяния 12, 609
- рассеянной сферической волны 149
- Амплитуды колебаний пар атомов 109
- Ангармонические колебания 115
- Ангидриды 251
- Анизотропия вещества 626
- поляризуемости 618
- Атомальное рассеяние рентгеновских лучей 555
- Асимметричная волновая функция 138, 234, 315
- Азлестолосовна фотолюминесценция 370
- Асимметричная молекула 571
- Асимметричный волчок 102, 106, 119
- Атомная единица массы 43
- Атомная орбиталь 321
- Аттенюатор 495
- Ауксочром 326
- Ацетамид 282
- Ацетиленовый 502
- Ацетон 467
- Базовая линия (система базовой линии)
- Барьер инверсии 130
- Батхромный эффект 329
- Бензальдегид 267
- Бензол 142, 187, 289, 467, 638
- Бензол-иод 332
- Боровский радиус 149
- Брутто-формула вещества 46
- Бутадиен 194
- Бутилен 142
- Валентно-оптическая схема 219
- Валентно-спиновое поле 259, 261
- Валентные углы 127
- Ван-дер-Ваальсовы молекулы 92, 109
- Вероятности переходов 317
- Вибронные переходы 330
- Виды спектров 8
- Винил 468
- Винилтерминал 123

- Виртуальные состояния (уровни) 206
- Визуальное правило Чужова — Юна — Фрейдштейна 594
- Взаимности конверсия 367
- Возбужденные электронные состояния (1-е, 2-е и т.д.) 314
- Водородные комплексы 282
- Волна электрического поля 557
- Волновое число 268
- Волновой вектор 145
- Волновые функции 316
- Вращательная сила перехода 573
- Вращательная энергия молекул 98
- Вращательные правила отбора 137
- Вращательные спектры 138
- Второй закон Ньютона 115
- Вырожденное электронное состояние 316, 437
- Вытянутый волчок 101
- Выход люминесценции (квантовый, энергетический) 371
- флуоресценции хромофорных углеводородов 373, 385
- Газовый квант 293
- Галогениды 548
- Гамма-кванты 300, 470
- Гамма-резонансная ядерная флуоресценция 506
- Гамма-кванты 635
- Гармонические колебания 257
- Гармоническое силовое поле 259
- Геометрическая структура молекул 184
- Гетероядерная спиновая система 436
- Гидролиз эфира 58
- Гиперкомбинационное расщепление 306
- Гиперполяризуемость 306
- Гиперхромный эффект 328
- Гипохромный эффект 329
- Гипохромный эффект 329
- Гиромагнитное отклонение ядра 418
- Глюкозаль 194
- «Глобар» 289
- Гом-изомеры 263, 255, 284, 596
- «Горячие» полосы 209
- Градиент электрического поля 607, 527, 543
- Группы атомов (регулярные, нерегулярные) 90
- Двойной электрон-ядерный резонанс (ДЭЯР) 416, 497
- Двухволновая спектроскопия 365
- Дебай 66
- Дейтеродетон 467
- Дейтеробензол 467
- Дейтеронифен 123
- Дефокусировка молекулярного пучка 18
- Диацетилен 142
- Димиты 346
- Диметиласульфоксид 467
- Димеры 279
- Диполь 65
- Дипольный момент молекулы 65, 77, 89

- - - индуцированный 66
- - - собственный (постоянный) 66
- Диспергирующее устройство 289
- Дисперсия оптического вращения (ДОВ) 555, 575
- магнитного оптического вращения (ДМОВ) 642, 646
- Диссиметрия комплексов переходных металлов 574
- Диссоциативная ионизация 22
- Дифракционные методы 11
- Дихлорид 522
- Длина 142
- Диэлектрическая проницаемость 76, 78
- Длина волны электромагнитного излучения 10
- Делитель тока ТМС 429
- Естественные координаты атомов 214
- Закон Бугера — Ламберта — Бера 97, 171, 352, 374
- Стокса — Ломмеля 369
- Фриделя 606
- Заселенность колебательных уровней 269
- ИВАНТЕРМО** 60
- Измерение масс молекулярных ионов 43
- Изобеспеченная точка 354
- Изотерия 492
- Изотерия (см. химический) см. 540, 546
- Изотопная метка в масс-спектрометрии 58
- Импульсный фурье-спектрометр ЯМР 461
- ИНДОР 464
- Индукционная электронная эмиссионная спектроскопия 379
- Индукционный дипольный момент 135
- Инкременты 408
- Интегральная интенсивность 272, 276
- Интенсивность свечения 375
- пучка при молекулярном течении 52
- рассеяния электронов атомами 153, 175
- спектральных полос 300, 325
- Интервалы частот ЯКР изотопа хлора-35 517
- Интерференция 10
- Интерференционная 296
- Интерферометры 291
- Инфракрасные (ИК) спектры поглощения 199, 287
- Ионизация атомов и молекул 381
- диссоциативная 28
- поверхностная 31
- химическая 31
- электрическим полем 31
- электронным ударом 28
- Ион-молекулярные равновесия 56
- Ионность 528
- Ионный ток 28
- Ионы метастабильные 26

- многозарядные 27
- молекулярные 22 — 24
- осцилляторы 24
- отрицательные 26
- перегруппировочные 26
- Индикатор с ячейкой Кларкена 55

- Карбонил кобальта 364
- Карбоновые кислоты 279
- Карбораны 195
- Катион-радикал 23
- Квадратичный функционал 177
- Квадрупольное расщепление 643
- Квадрупольные уровни энергии 513
- Квантовомеханический оператор 510
- Кетоны 251
- Кинетическая энергия
 - оже-электронов 364
 - - фотоэлектронной эмиссии 360
 - - электрона 145
- Классы молекул (полярные, неполярные) 65
- Клистрон 108, 495
- Клиباتельная задача 262
 - релаксация 366
 - ширины молекул 203, 249
- Коледательные правила отбора 138
- Коледательный спектр 218, 270
- Количественный анализ по спектрам КР 275
- Комбинированное рассеяние света, Стокса 206
 - - - антистоксова 206
- Комплексы соединения 699
- Константа диаматного экранирования 427
 - квадратичного взаимодействия 507
 - равновесия химической реакции 63, 66, 277
 - спин-спигового взаимодействия 439, 443
 - экранирования 427
 - ЭПР сверхтонкого взаимодействия (СТВ) 475
- Координаты симметрии 226
- Корректно поставленная задача 6
- Косинус-преобразование Фурье 111, 153
- Коэффициент динамического взаимодействия 217, 218
 - кинематического взаимодействия атомов 217
 - Кларкена 55
 - погашенная 340
 - поглощения 272
 - рассеяния (постоянная Релла) 623
 - кинетической энергии 210
 - Эйнштейна спонтанного испускания, поглощения 333
 - эстинкция 272
- Край поглощения 362
- Крамера теорема (вырождение, расщепление) 430
- Кратность барьера 266
- Кремниорганические соединения 250

- Кривая радиального распределения 189
- Кривые Морзе 22, 23
- Кривые эффективности ионизации 39
- Кристаллический слой в ЯКР 515
- Круговая поляризация 580
- Круговой дихроизм (КД) 555, 580, 590
- Лазер 301
- Левое вращение 595
- Линейные молекулы 115, 229
- Линейная поляризация луча 557
- Луч с круговой поляризацией по левой и правой спирали 559
- Магнетон Бора 470
- Магнитная индукция 557
- Магнитные свойства ядер 418
- Магнитомеханическое отношение ядра 418
- Масс-спектр аминов, кетонов, спиртов 46
- - расшифровка 54
- Масс-спектрометр 33
- магнитный 39
- времяпролетный 39
- квадрупольный 40
- неи-циклотронного резонанса 41
- Массовое число 44
- Матричные элементы 259
- Междядерные расстояния 169, 185
- Междядерный двойной резонанс 464
- Мессбауэра эффект 505, 532
- Металлохромные комплексометрические индикаторы 356
- Метилселевая группа 250
- Метильная группа 250, 304
- Метод базовой линии 274
- внутреннего или внешнего стандарта в ЯМР 460
- ДОВ 579
- изотопной метки 58
- неи-циклотронного резонанса 59
- матричной плотности 296
- МО ЛКАО 321
- наименьших квадратов в газовой электрографии 177
- оставленной струн 452
- спектроскопии НПСЖ (нарушенного полного внутреннего отражения) 297
- - МНПВО 299, 361
- сплюснутых шаров 491
- метод 491
- струн 452
- Метоний 57
- Микрофотометр 174
- Харрис — Фокс — Рунана 313
- Модели абсолютных конфигураций 598
- Модель рассеяния 611
- Молекулярная орбиталь 320, 324
- формула вещества 278
- Молекулярное вращение 563, 569
- Молярная амплитуда 576
- константа Керра 630
- поляризация раствора 82

- рефракция Лоренца — Лоренца 830
- эллиптичность 583
- Молярный коэффициент поглощения 272
- - экстинкция 681
- Момент количества движения 319
- Монофтортетрафторид фосфора 520
- Монокроматор 289, 358
- Намагниченность** 423
- Напряженность электрического поля** 67, 76
- Натрийрубиновая соль винной кислоты** 613
- Невырожденные электронные состояния** 316
- Некорректно поставленная задача** 7, 259
- Наилучшая триатомная молекула** 226
- Неорганические полимеры** 523
- Неполяризованное излучение** 343
- Неполярные молекулы** 96
- Нерегулярные группы атомов** 90
- Несвязное межъядерное расстояние** 181
- Неупругое рассеяние** 145
- Нормальные колебания** 212, 224
 - координаты 201
- Ньютоновские проекции** 238
- Образование положительных ионов** 21 e^+
- Образцы для исследования ИК спектров 294, 296
- Обратная колебательная задача 210, 259
 - электрооптическая задача 220
- Одноэлектронное приближение 320
- Окс-электронная спектроскопия (ОЭС) 379
- Оператор дипольного момента Лаллава 147
- Определение атомного состава 43
 - геометрии молекул 17
- Оптическая активность 369, 370
 - длина пути луча 558
 - плотность 272, 353
- Оптические материалы для ИК спектроскопии 290
- Орбитали атомные и молекулярные 321
- Орбитальный фактор 337
- Основное измеренное состояние 314
- Осцилляторная сила 267, 396
- Ось симметрии 221
- Отклонения сигнала к шуму 274
- ОЭС с ювеним траппингом 396
- Пара-замещенные бензолы** 638
- Парциальное давление паров** p_i^0 вещества 61
- Пентахлорид фосфора** 519
- Первое Борновское приближение** 149

- Перестановочная симметрия 138
- Переходы с переносом заряда 103, 308, 332, 391
- Перициркулярные
среднеквадратичные
амплитуды колебаний ... 163
- Пиридин 239, 332 *нб*
- Плоскость симметрия 221
- Плотность вероятности 143 *нб*
- пара 80
- поворота 175 *нб*
- распределения зарядов в
молекуле 65, 76
- Поворотная ось симметрия 221
- Поворотные изомеры 253, 255
- Подход Таунса и Дейли 524
- Полном Эрмита 161
- Полная интенсивность втомного
рассеяния 155, 285
- Полосы «аморфные» 284
- «горячие» 209
- колебательного спектра 350
- комбинационные 208
- кристаллические 283
- обертоные 208
- основные 208 *нб*
- регулярные 284
- Полушарная полоса 273 · $\chi \cdot \Omega$
- эффекта Коттона 576 *нб*
- Полномерные циклы 193
- Полипропилен 283
- Полное колебательное уравнение 212
- Полностью разрешенный переход 339
- Поларизация диэлектрика 76
- молярная 636
- рассеянного света 242
- Полпротонность молекулы 68
- - атомная 68
- - деформационная 68
- - ориентационная 68
- - статическая 68
- - электронная 70
- Послесвечение 367
- Постоянная Леонардо 630 *нб*
- Верде 640
- Гаммеля 523
- Релса 623
- Серра 626
- Тафта 529
- Потенциал вращения 170
- константы 21, 50, 389
- - адиабатический 49
- - вертикальный 48
- - поворота вомов 29, 49
- радикалов 50
- Потенциальная функция
внутреннего вращения 263
- - агаритического осциллятора 165
- - Морсе 166
- энергии молекулы в
электрическом поле 84, 315
- - (барьер) внутреннего вращения 134
- - инверсии (см. Барьер инверсии) 125 *нб*
Правая спираль 595 *нб*
Правило(а)
- альтернативного запрета
(взаимоисключающая частот) 233
- Вростера 594
- интенсивности Нормана 179

- зеркальной симметрии *Левишона* 370
- колебательно-вращательных переходов 328
- октаэтов 596
- оптической суперпозиции *Вант-Гоффа* 594
- отбора 567
- в спектрах 208, 305, 325, 338, 513
- произведенная 267
- сумм 258, 570
- Фейнмана 570
- Преобразование Фурье 111
- Приближение Борна — *Оппенгеймера* 98, 200
- малых колебаний 144
- Приведенные константы спин-спиновой связи 444
- Принцип неопределенности *Гейзенберга* 13, 454
- построения траектории частиц 66
- разделения пиков 31
- Франка — Кондона 22, 48, 332, 391
- Протон в магнитном поле 420
- Процент поглощения 272
- Причина колебательная задача 210
- Прямое произведение 323
- Псевдообращение Верри 13
- Равновесная структура молекул (*г*-структура) 112
- Радиоспектрометр 109
- Разностная спектроскопия 364
- Разность хода рассеянных лучей 10
- энергии квантизеров 265
- Расширяющая плита масс-спектрометра 36
- Рассеивающая способность атома 11
- Рассеяние электронов атомными 146
- Растворители для ИК и КР 294
- для спектроскопии ЭПР 496
- для УФ спектроскопии 361
- Расходящаяся сферическая волна 148
- Расшифровка масс-спектра 45
- Расщепление вращательных энергетических уровней 74, 83, 121, 240
- сигналов ЯМР 440
- Реакции в растворе и газовой фазе 60
- Регенерационный спектрометр ЯКР 530
- Регулярные группы атомов 90
- Резонанс Ферми 234
- Резонансный захват электрона 26
- Резонатор Фабри — Перо 110
- Релаксация 404, 423
- Релевское рассеяние 131, 205, 620
- Рентгеновская флуоресценция 382, 383
- Рентгеновское поглощение 383
- Нейтронноэлектронная спектроскопия 379, 402
- Ридберговские переходы 327
- Ртутная лампа высокого давления 284

- Рыболовский крестик» (разрыв
сетей, фрагментация
ионов) 46
- Ряд Маллорена 67
- Салт-групповой анализ 235
- Сверхтонкая магнитная
структура
мессбауэровского спектра
545
- Свечение вещества 366
- Свободная энергия Гиббса
277
- Сдвигающие реагенты 149,
453
- Секунные поправки молекулы 26,
391
- Сигнал СМН (связь свободной
индукции) 425
- Сила диполя 569
 - Лоренца 33
 - осциллятора 336
- Силитран 264
- Сильные постоянные 263
- Синусоидальная волновая функция
138, 224, 318
- Симметричный волчок (тип
молекулы) 100, 104,
115
- Синглетные состояния 317
- Система главных осей инерции
99
- Сильная кислота 257
- Скан 460
- Скадриющая атом-микроскопия
(СММ) 397
- Скорость распространения
электромагнитной волны
557
- Сложные волны 558
- Смещение молекулярного пучка в
электрическом поле 85
- Спектр КД 602 лн
 - колебательно-вращательный
147
 - комбинационного рассеяния 132,
140
 - макромолекулярных систем
282
 - мессбауэровский 552
 - ПМР 450
 - поглощения 602, 651
 - с дифференцированием 382
 - ЭПР 484
 - ЯМР 442
- Спектрометры двухлучевые
287
- однолучевые 287
- Спектроталитрические
давления 603
- Спектроскопия фотоэлектронная
379
- ЯПР (ядерного
гамма-резонанса) 537
- Спектроскопический фактор
расщепления Ланде 470,
472
- Спектрофотометр 357
- Спектры, общий вид 362
- Спи-орбиталь 320
- Спин ядра 419, 633
- Спиральный фактор 337, 419,
440
- Сферальная модель молекулы
365
- Спирты 57
- Сплоснутый волчок 101
- Среднее время жизни состояний
системы 13, 317, 369
- Среднеквадратичная амплитуда
колебаний атома 161,
261

- Статистическая электронная
 молярная поляризация 79
 Степени вырождения колебаний 316
 - деполаризации 241, 244
 - деполаризации неспаренного
 электрона 489
 Стоксовы люминесценция 370
 Структура линейных молекул 141
 Структурно-групповой анализ 17
 245
 Суммарный квадратичный
 функционал 190
 Сферическая волна 619
 Сферический волчок 139
 Тау-шкала ТМС 429
 Тензор поляризуемости 133,
 617
 Теорема Крэммера 479
 - Кулмеса 404
 Теория возмущений 72, 647
 - полярных диэлектриков Дебая 69
 Теплота реакции 54, 273
 - сублимации 53
 Термы 204, 313
 Тетрахлор-*n*-фенилдиамин 519
 Тетрахлорид углерода 467
 - кванта 550
 Тيوفен 123
 Типы симметрии колебаний 100,
 223, 225, 237, 250, 318
 - переходов 209
 - ядер 307
 Тотальный двойной резонанс 466
 Точка коллеса 457
 Точечная группа симметрии 222,
 339
 Треугольные Паскаля 437
 Триплетное состояние 317
 Трифторацетон 407
 Транс-изомер 91, 194, 253, 255,
 348, 373
 Тройной резонанс 466
 Третьемерное упорядочение 283
 Углеводороды (поляризуемость) 637
 Угловая резонансная частота 422
 Угол поворота плоскости
 поляризации 561
 Упругое рассеяние 145
 Уршиевича Беджера 260
 - волны 553
 - Дебая 79
 - де Вриля 10
 - Друде 575
 - Герца - Киндесна 65
 - идеального газа 82
 - Каряуса 414
 - координат атома 118
 - Клаузиуса - Моссоטי 78, 81
 - Лапласа 520
 - молярной рефракции Лоренца -
 Лоренца 79, 630
 - Фассена - Хольцмана 562
 - Шреддингера 100, 144, 146,
 200
 Уровни энергии 204, 601
 Условие излучения по
 Томмерфельду 149
 - молекулярного течения 27
 - перехода 421
 - резонанса 415, 512
 УФ спектрометр 357

- Фактор-групповой анализ 235
 Фактор Франка — Кондона 337
 - Штарнфельмера 525
 Флуоресценция 132, 367
 Флуктуационная неоднородность 619
 Фокусировка пучков по направлению 35, 37
 Формальдегид 321, 322
 Формула Зоммера 420
 - Фитнера 613
 Фосфабензол 191
 Фосфоресценция 367, 369
 Фотоохлаждение молекул 30, 392
 Фотолуминесценция 367, 376
 Форм-фактор (атомный) 149, 153
 Фундаментальные вращли ЯМР 441
 Фундаментальные частоты 208
 Функция Гамма-функция 72
 - Гаусса 166, 363
 - Грина 160
 - Лагранжа 211
 - Лоренца 273
 - плотности вероятности 159
 - неупругого рассеяния 155
 - приведенной молекулярной составляющей 159
 - радиального распределения 160
 Фуран 109
 Фурье-спектрометр 293

 Характеристики
 масс-спектрометра 38
 Характеристические (групповые) частоты 248

 Характеристический спектр
 рентгеновского излучения 384
 Химическая поляризация ядер 463
 Химический сдвиг 386, 407, 428, 431-435, 540
 Хиральность 461, 555
 Хлорбензол 529
 Хлороформы 467
 Ход лучей в области раздела двух сред 298
 Хромато-масс-спектрометрия 38
 Хромофор 328, 343

 Центр симметрии 221
 Циклогексан 455
 Циклопропан 142
 Цис-изомеры 379
 Цис-стайлены 348

 Частоты переходов (поглощения)
 105
 - - вращательных 137
 - - колебательных 136
 Четвертьволновая пластинка 387
 Число координат симметрии 231
 Чувствительность
 масс-спектрометра 37

 Широта линии 16
 Штифт Верста 289

 Электрический дипольный момент молекулы 664
 - потенциал 67

- Электрическое поле 357
 Электрон-электронный двойной резонанс (ЭЛДОР или ЭДР) 497
 Электрон-ядерный двойной резонанс (ДЭЯР) 497
 Электронная поляризуемость 619
 Электронное состояние мола 22
 - - молекулы 319, 323
 Электронные переходы 340
 Электронный парамагнитный резонанс 469
 Электрограф двух- и одноплестиковый 172
 - , дифракционная камера 173
 - , микротител 171
 Электрооптические параметры 219
 Электрооптический эффект Показея 590
 Электроотрицательность 628
 Элементы симметрии 221
 Эллипсоид поляризуемости 241, 636
 Эллиптическая поляризация 560, 581
 Эллиптичность 579, 582
 Элантомеры 646, 671, 606
 Энергия взаимодействия ядер
 - - двухатомных молекул и монов 51
 - диполя 105
 - диссоциации 50
 - маделунговского взаимодействия 403
 - молекулы 66, 68, 313
 - отдачи (скорость) 534
 - разрыва химической связи 51, 56, 381
 - связи электронов 387, 390, 400, 406, 410
 - электронного состояния 314
 - эффекта Допплера 334
 Эргостерин 345
 Этилен 142, 208
 Этилтрифторацетат 398
 Эфиры 58, 251
 Эффект Зеемана 482, 643, 645
 - Керра 627
 - Коттона 576
 - Коттона — Мессбауэра 638
 - Рамана — Теллера 389
 - Фарадея 640
 - Штарка 63, 74, 104
 - ЭЛДОР 500
 - Яна — Теллера 389
 Эффекты нелинейности 304
 Эшелетты 289

 Ядерная магнитная восприимчивость 423
 Ядерный магнетон 418
 - магнитный резонанс 421
 - спин 417
 - электрический квадрупольный момент 508
 - эффект Овергауэра (ЯЭО) 464
 Ядро 417
 Ячменя Гюлея 291
 - Керра 627
 - - эффузионная 55
 - радиоспектрометра со штарковским электроном 109

Оглавление

Предисловие	3
Введение: Общая характеристика физических методов	5
1. Прямая и обратная задачи методов	5
2. Спектроскопические методы исследования	8
3. Дифракционные методы	9
4. Оптические и другие методы	12
5. Характеристическое время метода	13
6. Значение физических методов для теоретической химии ..	15
7. Современный уровень и перспективы развития физических методов	16
Контрольные вопросы и задания (введение)	18
Часть первая	
Методы масс-спектрометрии	19
Глава 1. Процессы ионизации и принципиальные схемы масс-спектрометров	21
1.1. Ионизация атомов и молекул	21
1.2. Процесс ионизации и типы ионов	22
1.3. Методы ионизации	27
1.4. Принципиальные схемы масс-спектрометров	32
1.4.1. Масситный масс-спектрометр	32
1.4.2. Динамические масс-спектрометры	39
1.4.3. Спектрометр ион-циклоotronного резонанса	41
Глава 2. Применение масс-спектрометрии	43
2.1. Идентификация и установление строения вещества	43
2.2. Определение потенциалов ионизации молекул и потенциалов ионов	48
2.3. Масс-спектральные термодинамические исследования	51
2.4. Масс-спектрометрия в химической кинетике	58
Контрольные вопросы и задания (гл. 1, 2)	61

Часть вторая**Методы определения электрических дипольных моментов молекул**

Глава 3. Теоретические основы методов	65
3.1. Электрический дипольный момент молекулы	65
3.2. Энергия молекулы во внешнем электрическом поле	66
3.3. Ориентационная поляризация молекул	69
3.4. Эффект Штарка и квантовомеханический подход к выводу ориентационной поляризации молекул	71
3.5. Диэлектрик в электрическом поле	76
Глава 4. Экспериментальные методики и применение данных по электрическим дипольным моментам молекул в химии	80
4.1. Первый метод Дебая — определение электрического дипольного момента молекул паров вещества	80
4.2. Второй метод Дебая — определение электрических дипольных моментов молекул веществ в разбавленных растворах	81
4.3. Отклонение молекулярного пучка в неоднородном электрическом поле	83
4.4. Метод электрического резонанса	86
4.5. Использование данных по дипольным моментам в химии	89
Контрольные вопросы и задания (гл. 3, 4)	93

Часть третья**Методы определения геометрического строения молекул**

Глава 5. Микроволновый метод исследования вращательных спектров молекул	97
5.1. Вращательные спектры поглощения молекул	97
5.2. Методика эксперимента в микроволновой вращательной спектроскопии	107
5.3. Методы расчета геометрических параметров молекул	112
5.4. Определение электрических дипольных моментов молекул	121
5.5. Исследование внутреннего вращения в универсале молекул	123
5.6. Некоторые результаты микроволновых исследований	127
Глава 6. Чистые вращательные спектры комбинационного рассеяния	131
6.1. Теоретические основы метода	131
6.2. Методика эксперимента вращательной спектроскопии КР	140
6.3. Определение геометрии молекул	141

Глава 7. Метод газовой электрографии	143
7.1. Основные этапы развития газовой электрографии	143
7.2. Расположение электронов атомами	144
7.2.1. Упругое рассеяние электронов атомами	146
7.2.2. Неупругое рассеяние электронов атомами	154
7.2.3. Полная интенсивность атомного рассеяния	155
7.3. Рассеяние электронов молекулами	156
7.3.1. Молекулярная составляющая интенсивности рассеяния	156
7.3.2. Преобразование Фурье в газовой электрографии	159
7.3.3. Двухатомные молекулы	161
7.3.4. Кривые радиального распределения	166
7.3.5. Многоатомные молекулы	167
7.4. Методика эксперимента в газовой электрографии	170
7.4.1. Принципиальная схема электрографа	171
7.4.2. Микрофотометрирование	174
7.4.3. Выделение молекулярной составляющей интенсивности рассеяния	175
7.5. Расшифровка электрограмм	177
7.6. Влияние внутримолекулярных колебаний на конфигурацию молекул, определяемую методами газовой электрографии	181
7.7. Возможности метода газовой электрографии	188
7.8. Определение геометрии молекул при совместном использовании электрографических и спектроскопических данных	180
7.9. Некоторые стереохимические результаты электрографических исследований	192
Контрольные вопросы и задания (гл. 5, 6, 7)	196

Часть четвертая

Методы колебательной ИК и КР спектроскопии

Глава 8. Теоретические основы колебательной спектроскопии	200
8.1. Квантовомеханическое представление колебательных спектров	200
8.2. Основы классической теории колебательных спектров	210
8.3. Практический расчет колебательных спектров	214
Глава 9. Симметрия молекул и нормальных колебаний	221
9.1. Общие представления о симметрии молекул	221

9.2	Квантовые представления о симметрии колебаний	224
9.3	Результаты теоретико-группового анализа колебаний	230
9.4	Резонанс Ферми	234
9.5	Эффекты кристалличности	235
Глава 10. Анализ и интерпретация спектров. Определенные симметрии и структура молекул		
10.1.	Выводы из состава элементов ИК и КР спектров	236
10.2	Поляризация полос в спектрах КР	241
10.3	Контуры вращательной структуры полос	244
10.4	Групповые или характеристические частоты	245
10.5.	Изотопные эффекты	255
Глава 11. Другие приложения колебательных спектров		
11.1.	Определение силовых полей молекул	259
11.2.	Корреляция силовых постоянных молекул с другими свойствами	263
11.3.	Крутильные колебания и потенциальные барьеры внутреннего вращения	265
11.4.	Использование фундаментальных частот для расчета колебательных вкладов в термодинамические функции	268
11.5.	Идентификация соединений и качественный анализ смесей	270
11.6.	Количественный анализ	271
11.7.	Исследование равновесия	277
11.8.	Комплексы с водородными связями	279
11.9.	Кинетические исследования	281
11.10.	Комбинационная спектроскопия высокомолекулярных соединений	282
Глава 12. Приборы и экспериментальная техника		
12.1.	Техника и методики ИК спектроскопии	287
12.1.1.	Принципы устройства и действия ИК спектрометров	287
12.1.2.	Подготовка образцов различного типа	293
12.1.3.	Дополнительные приспособления. Исследования специфических образцов	296
12.2.	Нарушенное полное внутреннее отражение	297
12.3.	Техника спектроскопии КР	300
12.3.1.	Спектральная аппаратура и образцы	300
12.3.2.	Резонансное и инверсное КР	303
12.3.3.	Методы вращательной спектроскопии КР	304
Контрольные вопросы и задания (гл. 8, 9, 10, 11, 12)		307

Часть пятая

Методы электронной УФ спектроскопии	311
Глава 13. Основы теории электронных спектров молекул	313
13.1. Общая характеристика свойств электронных состояний	313
13.2. Номенклатура и символика электронных состояний	317
13.3. Классификация электронных переходов, их относительное положение	325
13.4. Правила отбора и интенсивность переходов	333
Глава 14. Применения электронных спектров	342
14.1. Структурно-спектральные корреляции	342
14.1.1. Органические соединения	342
14.1.2. Неорганические и комплексные соединения	349
14.2. Аналитические применения	351
14.2.1. Качественный анализ и идентификация веществ	351
14.2.2. Количественный анализ	352
Глава 15. Техника и методы электронной спектроскопии	357
15.1. Аппаратура абсорбционной спектроскопии	357
15.2. Подготовка образцов	360
15.3. Спектроскопия с дифференцированием, разностная спектроскопия и двухволновая спектроскопия	362
15.4. Спектры люминесценции	368
15.4.1. Теоретические основы	368
15.4.2. Практические применения и техника люминесцентной спектроскопии	372
Контрольные вопросы и задания (гл. 13, 14, 15)	377

Часть шестая

Методы рентгеновской и фотоэлектронной спектроскопии	379
Глава 16. Физические основы методов и экспериментальная техника	380
16.1. Общие принципы	380
16.2. Параметры и структура фотоэлектронных спектров	385
16.2.1. Химический сдвиг	385
16.2.2. Спин-орбитальная связь в молекулах и некоторые другие эффекты	388
16.2.3. Колебательная структура фотоэлектронных спектров	390
16.2.4. Интенсивность фотоэлектронных пиков	391
16.2.5. Глубина выхода фотоэлектронов	392

16.3. Техника и методы эксперимента	392
16.3.1. Аппаратура	392
16.3.2. Стандарты для учета зарядки образцов и калибровка спектрометров	395
16.3.3. Комплексные установки и методики	396
16.3.4. Рентгенофлуоресцентные спектрометры	397
Глава 17. Применение методов фотоэлектронной спектроскопии в химии	398
17.1. Структурно-аналитические применения	398
17.1.1. Элементный анализ и идентификация соединений	398
17.1.2. Структурная информация	399
17.1.3. Количественный анализ	401
17.2. Теоретическое моделирование и объяснение химических сдвигов	402
17.3. Некоторые закономерности и корреляции химических сдвигов	405
17.3.1. Связь с эффективным зарядом и степенью окисления	406
17.3.2. Аддитивность химических сдвигов	407
17.3.3. Корреляция химических сдвигов с данными других методов	408
17.4. Адсорбция, катализ и другие области применения	409
Контрольные вопросы и задания (гл. 16, 17)	413
Часть седьмая	
Методы магнитного резонанса	415
Глава 18. Спектроскопия ЯМР (основы теории)	417
18.1. Физические принципы метода	417
18.1.1. Магнитный момент ядра и его взаимодействие с магнитным полем	417
18.1.2. Условие ядерного магнитного резонанса	421
18.1.3. Реализация условий магнитного резонанса	424
18.2. Химический сдвиг и спин-спиновое взаимодействие	427
18.2.1. Экранирование ядер электронами	427
18.2.2. Химические сдвиги сигналов ЯМР	428
18.2.3. Спин-спиновое взаимодействие и мультиплетность спектров ЯМР	436
Глава 19. Спектроскопия ЯМР (применение и техника эксперимента)	447
19.1. Применение в структурных исследованиях	447

19.2. Физико-химические приложения	452
19.3. Динамический ЯМР	454
19.4. Техника и методика эксперимента	459
19.4.1. Спектрометры ЯМР	459
19.4.2. Двумерная спектроскопия ЯМР	462
19.4.3. Двойной резонанс	463
19.4.4. Образцы, растворители, стандарты	467
Глава 20. Спектроскопия сверхтонкого парамгнитного резонанса	469
20.1. Теоретические основы метода	469
20.1.1. Условие ЭПР	470
20.1.2. Положение резонансного сигнала и g -фактор	472
20.1.3. Электрон-ядерное взаимодействие и сверхтонкая структура спектра ЭПР	475
20.1.4. Электрон-электронное взаимодействие и тонкая структура спектров ЭПР анизотропных систем	479
20.1.5. Интенсивность, ширина и форма линии	481
20.2. Приложения спектроскопии ЭПР	485
20.2.1. Структурные исследования	485
20.2.2. Кинетические и другие исследования	490
20.3. Техника и экспериментальные методики спектроскопии ЭПР	494
20.3.1. Общие сведения	494
20.3.2. Методы двойного резонанса	497
20.3.3. Химическая поляризация ядер и электронов	500
Контрольные вопросы и задания (гл. 18, 19, 20)	503

Часть восьмая

Методы квадрупольного и гамма-резонанса ядер

Глава 21. Ядерный квадрупольный резонанс	506
21.1. Основы теории	506
21.1.1. Общие сведения	506
21.1.2. Электростатическое взаимодействие квадрупольного ядра с электрическим полем	508
21.1.3. Квадрупольные уровни энергии и переходы	511
21.1.4. Интенсивность, ширина и мультиплетность сигнала	515
21.2. Приложения и интерпретация спектров ЯКР	516
21.2.1. Частоты ЯКР	516
21.2.2. Структурные приложения	518

21.2.3. Интерпретация градиента неоднородного электрического поля на ядре	523
21.2.4. Корреляция спектральных параметров ЯКР с другими физико-химическими характеристиками	528
21.3. Аппаратура и методические особенности	530
Глава 22. Мессбауэровская спектроскопия	532
22.1. Общая характеристика и теоретические основы метода ..	532
22.2. Параметры мессбауэровских спектров	540
22.2.1. Изомерный (квантовый) сдвиг	540
22.2.2. Квадратное расщепление	542
22.2.3. Сверхтонкая структура магнитных взаимодействий	544
22.3. Применение в химии	545
22.3.1. Эмпирические корреляции и структурные исследования	545
22.3.2. Динамические эффекты	549
22.4. Техника и особенности эксперимента	551
Контрольные вопросы и задания (гл 21, 22) ..	553

Часть девятая

Методы исследования оптически активных веществ 555

Глава 23. Дисперсия оптического вращения	557
23.1. Линейно поляризованное излучение. Круговая поляризация света	557
23.2. Квантово-механическое рассмотрение оптической активности и спиральная модель молекулы	563
23.3. Симметрия молекул и оптическая активность	570
23.4. Кривые ДОВ. Эффект Коттона	574
23.5. Принципиальная схема эксперимента	578
Глава 24. Круговой дихроизм	580
24.1. Поглощение лучей с различной круговой поляризацией ..	580
24.2. Связь кругового дихроизма и вращательной силы перехода ..	585
24.3. Схема эксперимента. Формирование лучей с круговой поляризацией	587
Глава 25. Применение спектроскопии в химии	592
25.1. Общие вопросы использования методов ДОВ и КД	592
25.2. Эмпирические закономерности. Правила Брюстера и октантов	593

25.3. Примеры использования ДОВ и КД	597
25.3.1. Определение абсолютной конфигурации	597
25.3.2. Доказательство конформационной подвижности. Влияние полярности растворителя	598
25.3.3. Исследования комплексообразования	599
Глава 26. Аномальное рассеяние рентгеновских лучей — метод определения абсолютной конфигурации	605
26.1. Абсолютная конфигурация молекул в декартовой системе координат	605
26.2. Нормальное рассеяние и закон Фраделя	606
26.3. Рассеяние рентгеновских лучей в области поглощения атома	609
26.4. Аномальное рассеяние и определение абсолютной конфигурации молекул	611
Контрольные вопросы и задания (гл. 23, 24, 25, 26)	614

Часть десятая

Методы изучения поляризуемости и магнитной оптической активности

Глава 27. Релевское рассеяние света	619
27.1. Релевское рассеяние света в газах и растворах	619
27.2. Схема и условия эксперимента	623
Глава 28. Эффект Керра	625
28.1. Закон Керра	625
28.2. Методика эксперимента	627
28.3. Теория эффекта Керра	630
28.4. Применительные методы релевского рассеяния света и эффекта Керра	635
28.4.1. Определение главных значений эллипсоида поляризуемости молекул	635
28.4.2. Определение главных значений эллипсоида поляризуемости химической связи и группы атомов	636
28.4.3. Изучение конформаций и внутреннего вращения молекул	638
Глава 29. Эффект Фарадея	640
29.1. Малые Фарадея. Схема эксперимента	640
29.2. Теория эффекта. Связь с эффектом Зеемана	642

29.3. Магнитный круговой дихроизм (МКД) и дисперсия магнитного оптического вращения (ДМОВ)	646
29.4. Применение эффекта Фарадея в химии	650
29.4.1. Аддитивные свойства постоянной Верде	650
29.4.2. Изучение электронных переходов в комплексных соединениях с помощью МКД	651
29.4.3. Аналитические применения эффекта Фарадея	653
Контрольные вопросы и задания (гл. 27, 28, 29)	654
Заключение	655
Прилѳные обозначения основных величин	657
Библиографический список	658
Предметный указатель	662

Учебное издание

Пентин Юрий Андреевич, Вилков Лев Васильевич
Физические методы исследования в химии

Учебник для вузов

Зав. редакцией канд. хим. наук *Т. И. Почкаева*

Ведущий редактор *Л. А. Левченкова*

Художник *Н. В. Зотова*

Технический редактор *О. Г. Лапко*

Оригинал-макет подготовлен *С. А. Якововой*

в пакете \LaTeX 2 ϵ с использованием кириллических шрифтов
семейства LN

Санитарно-эпидемиологическое заключение

№ 77.99.02.953.Д.008286 от 09.12.2002 г.

Подписано к печати 22.07.2002. Формат 60х90/16

Бумага офсетная. Печать офсетная. Объем 21,5 бум. л.

Усл. печ. л. 43,0. Уч.-изд. л. 40,60. Изд. № 3/9821

Тираж 5 000 экз. (1-й завод - 3 000 экз.). Заказ № 1354

Издательство «Мир»

Министерства РФ по делам печати,
телерадиовещания и средств массовых коммуникаций
107996, ГСП-6, Москва, 1-й Рижский пер., 2

ООО «Издательство АСТ»,
368560, Республика Дагестан, Каякентский р-н,
сел. Новокаякент, ул. Новая, д. 20

Диапозитивы изготовлены в издательстве «Мир»

Отпечатано с готовых диапозитивов
во ФГУП ИПК «Ульяновский Дом печати»
432980, г. Ульяновск, ул. Гончарова, 14

ISBN 5-03-003470-6



9 785030 034706

Отсканировал Семенюченко Владимир

chem_vova@mail.univ.kiev.ua;

vova2002@mail.ru



Пентин Юрий Андреевич – профессор кафедры физической химии химического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, доктор химических наук, заслуженный деятель науки РФ и заслуженный профессор МГУ, награжден орденом Дружбы народов и другими орденами, медалями и знаками отличия.

В течение ряда лет заведовал кафедрой физической химии и лабораторией молекулярной спектроскопии. Член редколлегии "Журнала физической химии" РАН, Автор более 400 научных публикаций (в числе которых

несколько учебников и монографий) по физическим методам исследования в химии, строению молекул и молекулярной спектроскопии. Несколько его работ переведено и издано за рубежом. Читает лекционные курсы на химическом и биологическом факультетах МГУ

Преподавал также в других университетах, в том числе зарубежных. За годы научной и преподавательской работы подготовил много дипломников, 30 кандидатов химических наук, в числе его учеников пять докторов наук.



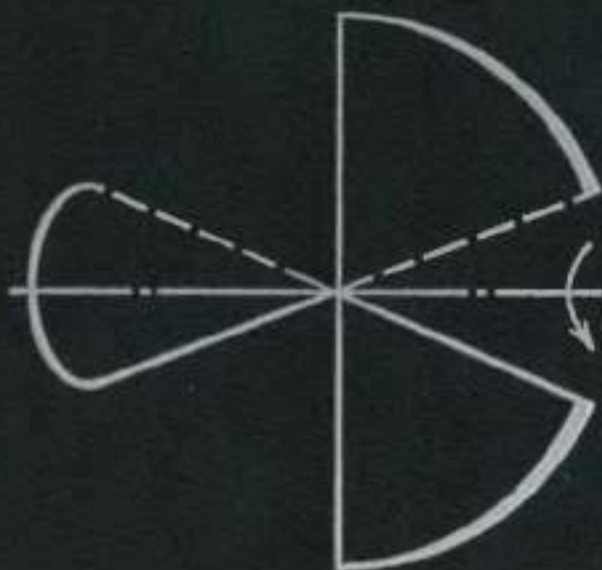
Вилков Лев Васильевич – профессор кафедры физической химии химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, доктор химических наук, член Норвежской Академии наук, соросовский профессор (1995 г.), заслуженный деятель науки РФ, В настоящее время исполняет обязанности заведующего лабораторией электронографии. Автор более 250 научных статей и обзоров, трех учебников и трех монографий. Читает лекции по курсам: "Физические методы исследования в химии", "Теоретические основы газовой электронографии" и "Структурная химия свободных молекул".

За годы научной и преподавательской работы подготовил более 50 дипломников, 29 кандидатов химических наук и четыре доктора наук.

Ю.А. Пентин
Л.В. Вилков

МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ
В ХИМИИ

Физические методы исследования в химии



Издательство «Мир»