

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ РЕСПУБЛИКИ
БАКИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

Лекционные материалы по дисциплине

СОВРЕМЕННЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

(для магистров)

Преподаватель:

проф.Джабраил Мирзаи

Б А К У - 2020

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СОВРЕМЕННЫХ ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Основные недостатки классических химических методов анализа.

Хорошо известно, что в настоящее время многие качественные и количественные химические методы не удовлетворяют требованиям современных химических исследований. Например, всем хорошо известно, что знание элементарного состава химического соединения далеко не достаточно для объяснения его поведения в различных реакциях. Классические химические методы в частности имеют следующие недостатки:

1. Эти методы являются «разрушающими». Дело в том, что для проведения химического анализа исследуемое вещество должно вступать в выбранную химическую реакцию, что приводит к его разрушению. Это нежелательно при анализе микроколичеств веществ.
2. Химические методы являются весьма трудоёмкими.
3. Эти методы обладают низкой чувствительностью.
4. При применении химических методов фактически отсутствует возможность автоматизации.

В связи с изложенным, стали разрабатываться физические методы для применения в химических целях. В этих методах на исследуемое вещество, находящиеся в определённом агрегатном состоянии воздействуют электромагнитным излучением различной частоты магнитным полем или же потоком ускоренных частиц. Излучение или же поток частиц или проходят через это вещество, или же отражаются им. Затем изучаются характеристики прошедшего или отражённого электромагнитного излучения, и на их основе извлекается информация о самом веществе. Отсюда выходит, что развитие химии на современном этапе невозможно без фундаментального применения различных по природе физических методов. Сказанное не говорит о том, что химия должна быть заменена физикой, наоборот данные применённых физических методов углубляют многие химические понятия. Например, знания межъядерных расстояний, колебание атомов, дипольного момента и тому подобное приводят к углублению понятия химической связи. Разнообразие применяемых в химии физических методов создают необходимость систематического изучения их теоретических основ с целью практического использования и это изложенное составляет предмет настоящего курса. В этом разделе физике различают две задачи: прямая задача и обратная задача. В прямой задаче изучаются характеристики взаимодействующего с веществом электромагнитного излучения и потока ускоренных частиц.

В обратной задаче на основе установленных вышесказанных изменений характеристик электромагнитного излучения или потока ускоренных частиц определяются параметры самого исследуемого вещества. Именно с точки зрения химии обратная задача определяет чувствительность и возможность применения данного метода.

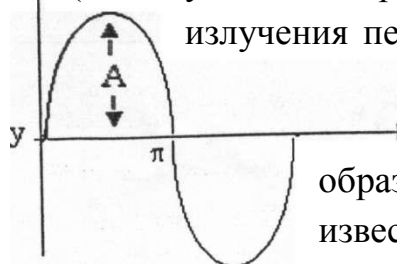
Физические методы могут быть классифицированы по различным признакам:

1. По характеру взаимодействия электромагнитного излучения поля и потока ускоренных частиц с веществом. По этому признаку существуют методы оптической и радио-спектроскопии, электрические, ионизационные и дифракционные методы.
2. По изученным свойствам веществ и параметрам молекул. По этому признаку существуют методы определения геометрии молекул, их дипольных моментов, колебательных и вращательных состояний и спектров.

1. ВВЕДЕНИЕ В МОЛЕКУЛЯРНУЮ СПЕКТРОСКОПИЮ

1.1. Основные характеристики электромагнитного излучения

Спектроскопия занимается изучением характера взаимодействия электромагнитного излучения с веществом. В связи с этим необходимо охарактеризовать природу электромагнитного излучения и типы его взаимодействия с изучаемыми объектами. Известно, что электромагнитное излучение - это волна, распространяющаяся от источника по прямым линиям (в отсутствии отражения и преломления). При распространении



излучения периодически испытывают изменения взаимосвязанные электрическое и магнитное поля. Именно взаимодействие этих полей с веществом приводит к образованию соответствующего спектра. Из курса физики известно, что гармоническая волна может быть представлена в виде синусоидальной волны (см. рис.),

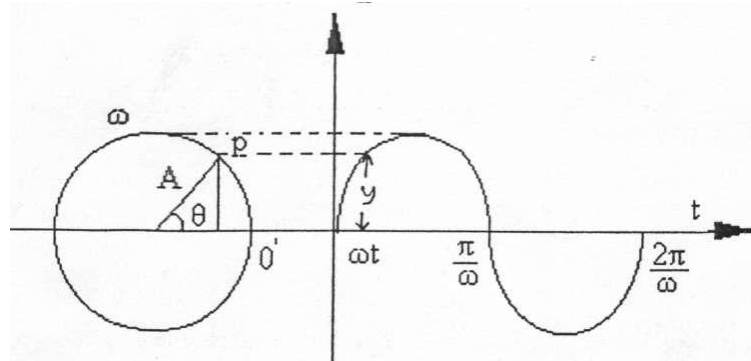
которая описывается уравнением:

$$y = A \sin \theta \quad (1)$$

y - вертикальное смещение, максимальная амплитуда которого равна A .

θ - меняется в интервале $0-360$ или же $0-2\pi$ (рад)

Правомочность представления гармонической волны в виде синусоидальной волны выходит из следующего рисунка.



Допустим что точка P

движется равномерно по окружности с радиусом A и

угловой скоростью ω (рад- s^{-1}). Допустим также в начальном моменте $t = 0$ эта точка находится в положении 0 , через некоторое время t эта точка переместится в положение, описываемое соотношением:

$$\theta = \omega t \quad (2)$$

Вертикальное смещение y представлено в правой части рисунка. Если уравнение (2) учесть в уравнение (1) будем иметь:

$$y = A \sin \omega t \quad (2')$$

Через $2\pi/\omega$ времени эта точка окажется в исходном положении $0'$, при этом она совершает полный период. За одну секунду этот период повторяется $\omega/2\pi$ раз и эта величина называется частотой. В международной системе единиц она обозначается Гц. В спектроскопии используется единица частоты, выраженная в с^{-1} . Из сказанного:

$$\omega/2\pi = \nu \quad (3)$$

$$\omega = 2\pi\nu$$

Если учесть это в уравнении (2):

$$y = A \sin 2\pi\nu t \quad (4)$$

Уравнение (4) называется основным уравнением волнового движения.

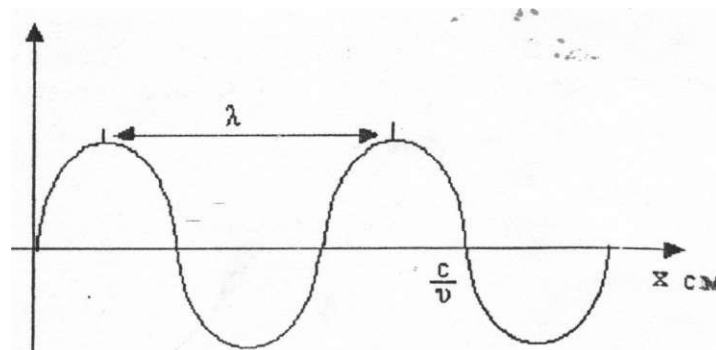
До сих пор мы рассмотрели распространение волны по времени, теперь же рассмотрим ее распространение по расстоянию. Для этого используется скоростью и временем: $x = ct \quad (5)$

Из уравнения (5): $t = x/c$

Если учесть это уравнение в уравнение (4), то

$$y = A \sin (2\pi\nu x / c) \quad (6)$$

Это уравнение описывает волну, распространение которой представлено на следующем рисунке:



Из этого рисунка видно, что для описания волны мы должны ввести ещё одну величину - длину волны λ .

Длина волны - это расстояние, которое преодолевается волной за один полный период. Если расстояние выразить в метрах, а частоту в число периодов в секунду, то отсюда выходит, что число волн, которое помещается в c метрах будет равно ν .

Другими словами: $\lambda \nu = c$ (7)

отсюда: $\nu = c / \lambda$ (8)

Если уравнение (8) учесть в уравнение (6), то:

$$y = A \sin(2\pi x / \lambda) \quad (9)$$

В различных областях спектроскопии для выражения длины волны используют различные единицы. Например: в микроволновой спектроскопии длина волны обычно выражается в сантиметрах или миллиметрах; в инфракрасной спектроскопии в микрометрах (микронах) ($1 \text{ мкм} = 10^{-6} \text{ м}$); в оптической и ультрафиолетовой спектроскопии длина волны обычно выражается в Å или же в м ($1 \text{ м} = 10^9 \text{ нм} = 10^{10} \text{ Å}$). Для описания волны используется ещё одна величина - волновое число:

$$\bar{\nu} = 1/\lambda$$

Эта величина выражается в см^{-1} и часто используется в различных областях спектроскопии, особенно в инфракрасной спектроскопии. Физический смысл волнового числа - это число полных волн данной длины, укладываемых в 1 см.

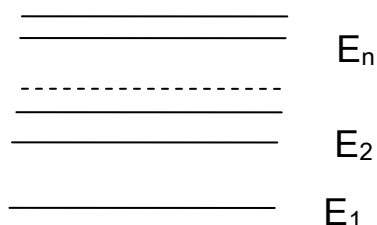
I.2. Квантование энергии.

Впервые Планк, изучая спектр гармонического осциллятора, выдвинул гипотезу, согласно которой его энергия не меняется непрерывно и её изменение происходит проскоком. Впоследствии эта идея была распространена и на другие, более сложные физические объекты. Мы знаем, что в молекуле совершаются в основном следующие движения:

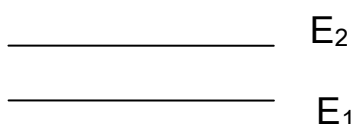
1. Колебательное движение - смещение атомов в молекуле относительно равновесного состояния.
2. Вращательное движение - вращение молекулы как целого.
3. Электронное движение - вращение электронов вокруг ядра (атом) или же ядер (молекула).

Каждый тип движения характеризуется своей энергией. Химикам и физикам давно известно, что электрон может существовать на одном из дискретных энергетических уровней. Если существует такая периодическая дискретность,

то считается, что соответствующая энергия квантована. Затем было установлено, что и энергии колебательного и вращательного движения также квантованы. Другими словами молекула может существовать в различных дискретных колебательных и вращательных энергетических состояниях. Причем и в этих случаях переход из одного состояния в другое осуществляется перескоком, т.е. при данном переходе поглощается или же излучается строго одинаковое количество энергии. В квантовой химии самый низкий энергетический уровень называется основным уравнением, все остальные - возбужденными (см. схему):



Допустим, в молекуле имеются два вращательные энергетические уровни



Цифры 1 и 2 указанные как индексы величины E и использованные чтобы отличить эти уровни в действительности являются квантовыми числами (в случае электронных энергетических уровней эти цифры называются главными квантовыми числами). Чтобы реализовался переход между этими уровнями, должна быть поглощена или выделена энергия, значение которой точно соответствует.

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

Частота этой энергии:
$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h} = \frac{\Delta E}{h}$$

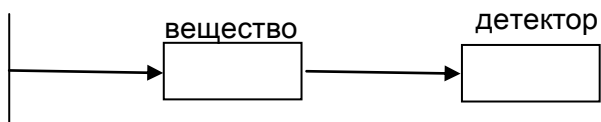
Именно впервые Планк указал, что эта частота (или энергия) может быть частотой или энергией электромагнитного излучения.

1.3.Спектры поглощения, излучения и рассеивания

Допустим на молекулу, находящуюся в состоянии 1, направляем пучок света с частотой

$$\nu = \frac{\Delta E}{h}$$

Если электромагнитное излучение содержит только одну частоту, то оно называется монохроматичным. При прохождении этого пучка через вещества его часть поглотиться и детектор (приёмник) будет регистрировать уменьшение исходной интенсивности излучения.

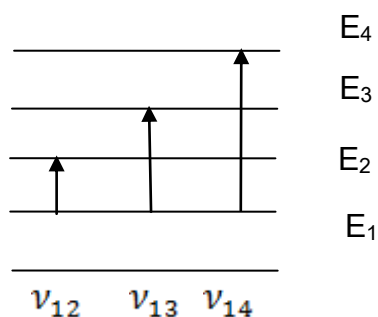


Допустим на исследуемую молекулу (вещество) направляется излучение, содержащее не одну, а несколько частот. Такое излучение называется полихроматичным или «белым светом». При прохождении такого сложного потока через молекулу будет поглощаться только та часть частоты, которая

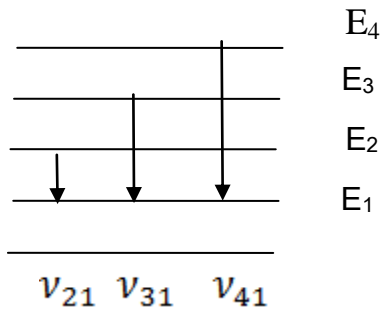
$$\nu = \frac{\Delta E}{h}$$

соответствует:

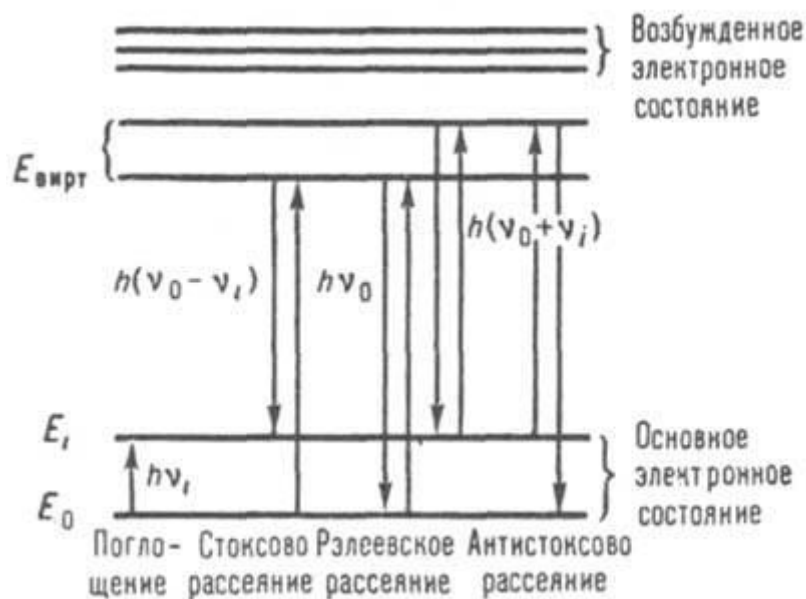
Другими словами детектор будет регистрировать уменьшение интенсивности полихроматичного излучения только при частоте ν . Остальные же области (точнее частоты) этого излучения останутся фактически без изменения. Таким образом, получается спектр поглощения (см. схему):



Оказавшаяся на уровне два, молекула или остаётся на нём или же путём излучения возвращается на первый уровень. При этом детектор будет фиксировать только одну частоту, соответствующую разнице энергий этих уровней. В результате получается спектр излучения. Отсюда выходит, что спектр излучения представляет собой простой обращенной формой спектра поглощения (см. схему)



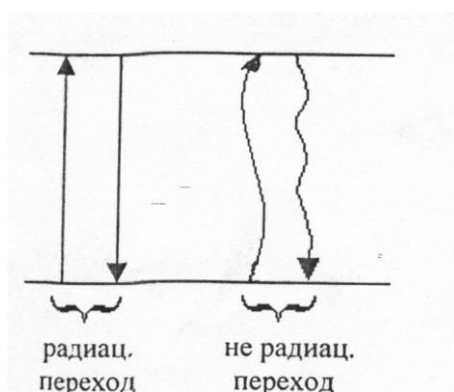
Кроме спектров поглощения и излучения существует и спектр рассеивания. Известно, что все вещества обладают способностью рассеивать падающее на них электромагнитное излучение. Допустим, на вещество направляется пучок с частотой ν_0 . Если в рассеиваемом излучении детектор будет регистрировать только эту исходную частоту, то такое рассеивание называется упругим или релеевским. В других случаях в результате взаимодействия излучения с веществом детектор кроме ν_0 регистрирует и другие (хотя очень слабые) частоты (см. рисунок внизу).



Как видно из рисунка, в результате взаимодействия излучения с веществом, в спектре рассеяния могут наблюдаться весьма слабые по интенсивности частоты при $(\nu_0 - \nu_i)$ и $(\nu_0 + \nu_i)$. Появление этих частот обусловлено энергетическими переходами (колебательные или вращательные переходы) в изучаемой системе. Такая форма рассеивания называется комбинационным рассеиванием, и оно используется для изучения молекул:

Частота $(\nu_0 - \nu_i)$ появляется в результате поглощения веществом части падающей на него энергии $- h(\nu_0 - \nu_i)$. Эта частота называется стоксовой и обозначается как ν_c . Частота $(\nu_0 + \nu_i)$ появляется в результате излучения веществом поглощенной ею энергии $- h(\nu_0 + \nu_i)$. Эта частота называется антистоксовой и обозначается как ν_{ac} . В зависимости от исследуемой области спектра частота ν_i относится или к колебательному или же к вращательному переходу.

Все переходы, происходящие в атомарных и молекулярных системах обычно разделяются на радиационные и не радиационные. В радиационных переходах молекула после взаимодействия с электромагнитным излучением его поглощает или излучает или же рассеивает. В не радиационных переходах (безизлучательные переходы) возбужденная под действием излучения система обменивается энергией с другой системой и в результате она возвращается в исходное состояние без излучения (столкновение с другими частицами, химическая реакция и т.д.). Эти переходы могут быть представлены в схематичной форме:



Спектроскопия в основном занимается радиационными переходами, к которым относится второй постулат Бора, согласно которому электромагнитное излучение, связанное с переходами в атомарных или молекулярных системах является монохроматическим и его частота определяется соотношением (для перехода $i \rightarrow j$)

$$\nu_{ij} = E_j - E_i / h$$

Таким образом, можно заключить, что спектроскопия как физический метод исследования, занимаясь определением разности между энергетическими уровнями позволяет получить информацию об этих уровнях.








I.4.Спектральные области и их энергетические характеристики

В зависимости от значения $\Delta E = E_2 - E_1$ спектральная линия или же полоса могут попасть в любую область шкалы электромагнитных волн. Спектры молекул, связанные с переходами электронов, колебаниями ядер и вращением молекулы как целого проявляются в так называемой оптической области шкалы электромагнитных волн. Спектры же, связанные с изменением направления спина электрона и ядра находятся в радиочастотной области. Оптическая область сама разделяется на три области: инфракрасная, видимая и ультрафиолетовая. Инфракрасная и видимая области в свою очередь состоят из ближних и дальних областей.

В соответствии со сказанным спектроскопию делят на радиочастотную, инфракрасную, ультрафиолетовую, видимую и т.д. Последнюю область иногда называют просто оптической областью. Как видно, в этой классификации отдельные методы спектроскопии называются по названию области, в которой проявляются соответствующие спектры.

В других случаях отдельный метод спектроскопии называется по типу движения, которое изучается данным методом. Например: электронная спектроскопия, вращательная спектроскопия, колебательная спектроскопия. В таблице представлен спектр электромагнитного излучения

Спектр электромагнитного излучения

характеристики излучения	изменение спина		изменение ориентации	изменение конфигурации	перераспределение электронов		изменение сост. ядра
	радиочастотная область		микроволновая область	инфракрасная область	видим. и УФ обл.	рентген. обл.	γ -лучи
	ЯМР	ЭПР	вращ. спектры	колеб. спектры	переход внешних электронов электр. спектры	переход внутренних электронов электр. спектр	γ -спектр
							
волновое число, см^{-1}	10^{-2}		1	100	10^4	10^6	10^8
длина волны	10м	100см	1см	100мкм	1мкм	10нм	100нм
частота, Гц	$3 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^{10}$	$3 \cdot 10^{12}$	$3 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^{16}$	$3 \cdot 10^{18}$
энергия, Дж	10^{-3}	10^{-1}	10	10^3	10^5	10^7	10^9

1.5. Переходы, реализуемые в различных спектральных областях

Для того, чтобы падающее излучение могло вызвать проиллюстрированные на таблице ядерные, молекулярные или электронные переходы, эти переходы должны сопровождаться определенными изменениями электрических или магнитных свойств вещества, поскольку только в этом случае на процесс можно влиять электрическими или магнитными полями, присущими излучению. Существуют несколько таких возможностей.

1. Радиочастотная область.

Ядра и электроны можно представить в виде крошечных заряженных частиц. Наличие у них спина эквивалентно существованию крошечного магнитного диполя. На переворот этого диполя, являющийся следствием переворота спина, можно воздействовать магнитным полем электромагнитного излучения подходящей частоты. Это означает, что все такие повороты спина проявляются в спектрах поглощения или испускания.

2. Видимая и ультрафиолетовая области.

Возбуждение валентного электрона сопровождается изменением распределения электрических зарядов в молекуле. Соответствующее изменение электрического дипольного момента из-за влияния на него осциллирующего электрического поля излучения приводит к возникновению спектра.

3. Микроволновая область.

В молекуле типа HCl один атом (водород) все время заряжен положительно, а другой - отрицательно; другими словами, молекула обладает постоянным электрическим дипольным моментом. С другой стороны, в молекулах типа H₂ и Cl₂ нет разделения зарядов и, следовательно, нет дипольного момента. Если рассмотреть вращение молекулы HCl (см. рис.), то можно заметить, что положительные и отрицательные заряды периодически меняются местами и составляющая дипольного момента в данном направлении (скажем, вверх плоскости книжного листа) испытывает регулярные изменения.

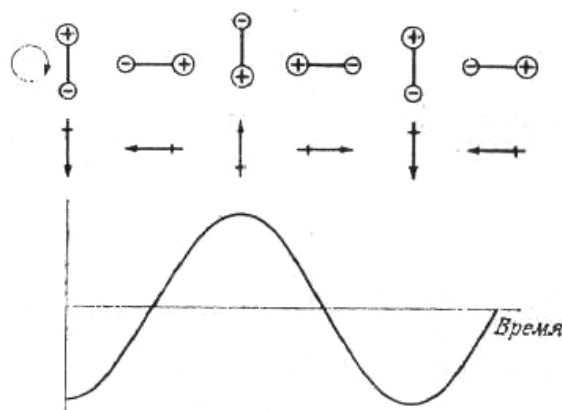


Рис. Вращение молекулы HCl

Эти изменения представлены графически в нижней части рисунка. Видно, что по форме они совершенно подобны изменениям электрического поля излучения с соответствующей частотой. Поэтому благодаря своему вращению молекула HCl может взаимодействовать с излучением, поглощая или излучая при этом энергию, иными словами, возникает вращательный спектр. О таких молекулах, имеющих постоянный дипольный момент, говорят, что они "активны в микроволновой области". Если же у них, как у H₂ или Cl₂ нет постоянного дипольного момента, то нет взаимодействия со светом и такие молекулы "неактивны в микроволновой области". Это накладывает ограничение на применимость микроволновой спектроскопии.

4. Инфракрасный диапазон.

Здесь уже колебания, а не вращения должны вызывать изменения дипольного момента. В качестве примера рассмотрим молекулу двуокиси углерода в которой все три атома расположены на одной прямой, причем на атоме

углерода имеется небольшой положительный заряд, а на атомах кислорода соответственно - отрицательный:

а). *Симметричное валентное колебание.* При возбуждении колебания, называемого "симметричным валентным", молекула попеременно растягивается и сжимается, так что обе С-О -связи изменяются синхронно, как показано на нижнем рисунке. Ясно, что в течение всего периода колебания дипольный момент остается равным нулю, и поэтому это колебание неактивно в инфракрасной области.

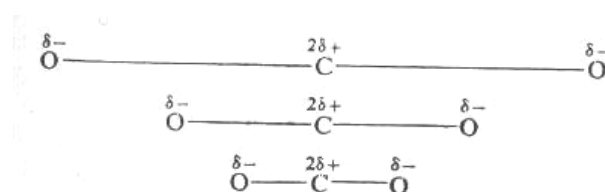


Рис. Симметричное валентное колебание CO_2

б). *Антисимметричное валентное колебание.* Однако, имеется и другое валентное колебание, называемое антисимметричным; она показано на другом рисунке.

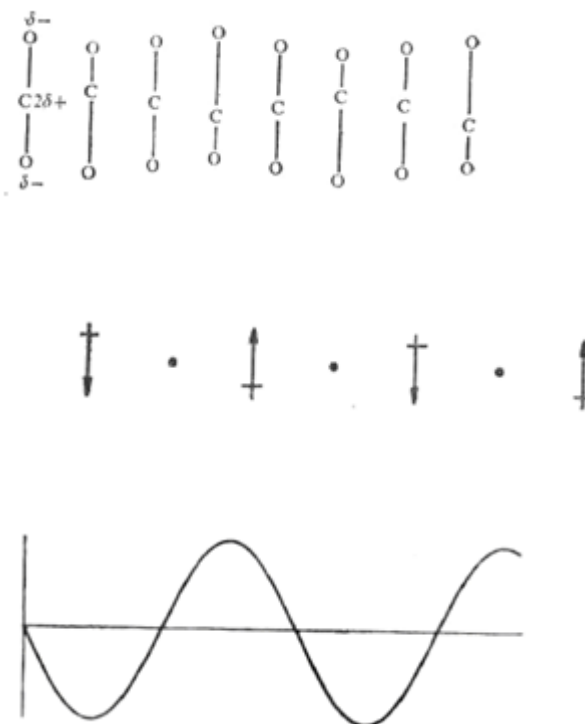


Рис. Антисимметричное валентное колебание CO_2

В этом случае одна связь растянута, когда другая сжата, и наоборот. Как видно из рисунка, здесь происходят периодические изменения дипольного момента, поэтому это колебание активно в инфракрасной области.

в). *Деформационное колебание*. Рассматриваемая молекула может совершать колебание еще одного типа, которое носит название "деформационного". Она, как можно видеть из нижнего рисунка, также активно в инфракрасной области. Оба рассмотренных типа колебаний определены таким образом, чтобы центр тяжести оставался на месте.

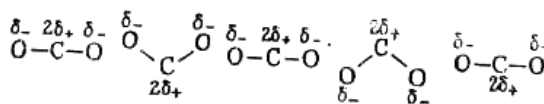
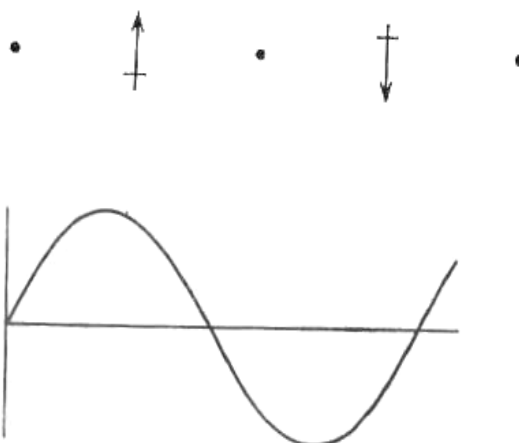


Рис. Деформационное колебание CO₂



Хотя требования изменения дипольного момента накладывают определенные ограничения на применимость инфракрасной спектроскопии, сам факт проявления или не проявления в спектре определенных колебательных частот дает ценную информацию о структуре исследуемой молекулы.

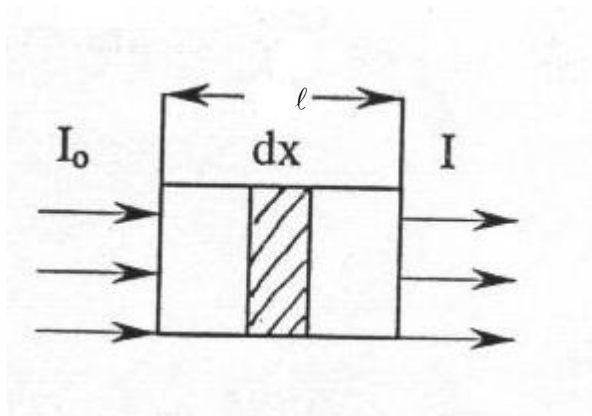
5. Комбинационное рассеяние. Для того чтобы молекула была активна в спектрах комбинационного рассеяния, при соответствующем переходе должна изменяться ее электрическая поляризуемость. Этот вопрос будет более подробно освещен в соответствующей главе.

I.6. Количественные характеристики светопоглощения. Закон БЛБ

При графическом изображении спектров на оси абсцисс откладывается одна из известных нам следующих величин:

1. Длина волны λ - см; мкм; нм; Å^0 ;
2. Частота ν – сек⁻¹
3. Волновое число $\bar{\nu}$ - см⁻¹

На оси ординат откладываясь интенсивность поглощаемого, излучаемого или рассеиваемого веществом света. Определение интенсивности базируется на основном количественном законе спектрофотометрии - законе Бугера-Ламберта - Бера.



Допустим, на слой вещества с толщиной ℓ падает излучение с исходной интенсивностью I_0 . После прохождения через это вещество интенсивность излучения уменьшается до I . Уменьшение интенсивности в незначительной толщине dx определяется выражением:

$$dI_x = -k I_x dx \quad (1)$$

k - называется коэффициентом поглощения;

знак « - » указывает на уменьшение интенсивности по толщине

$$dI_x / I_x = -k dx$$

Для определения уменьшения интенсивности по всей толщине последнее выражение должно быть интегрировано:

$$\int_{I_0}^I dI_x / I_x = -k \int_0^{\ell} dx$$

Отсюда:

$$I = I_0 e^{-k\ell} \quad (2)$$

Уравнение (2) является одной из форм математического выражения закона Бугера - Ламберта - Бера. Вместо k в других случаях используется другой коэффициент поглощения (экстинкции) - ε . Тогда:

$$k = C_m \varepsilon \quad I = I_0 e^{-\varepsilon C_m \ell}$$

C_m - молярная концентрация

Величина: $T = I / I_0 \cdot 100\%$ - называется пропусканием

Величина: $D = k\ell = \varepsilon \cdot C_m \cdot \ell = \ln(1/T)$ - называется оптической плотностью. Таким образом, при графическом изображении спектров на оси ординат

откладывается одна из величин: κ , ε (в основном в ИК спектроскопии), T , D (в основном в электронной спектроскопии).

I.7. Основные характеристики энергетических уровней.

1. Невырожденные и вырожденные уровни энергии.

Все энергетические уровни разделяются на невырожденные и вырожденные. Если данному значению E соответствует только одно стационарное состояние, то такой уровень называется невырожденным. Если же данному значению E соответствует два и более (до g) состояний, то эти состояния называются вырожденными. Вырожденные состояния могут отличаться друг от друга по весьма различным свойствам, только не по энергии. Если одному значению энергии соответствуют два состояния, то такая система считается двукратно вырожденной. Если же g состояний - g -кратно вырожденной. Примером невырожденности может служить система, совершающая гармоническое колебание и имеющая одну степень свободы (двухатомная молекула). Примером двукратной вырожденности может быть атом водорода или молекула H_2^+ (два значения спинового квантового числа совпадают по энергии). При наличии дополнительного взаимодействия (электрическое или магнитное поле) уровень со степенью вырождения g может расщепляться на g компонент, g иногда называют статистическим весом уровня. Вырождение в основном обусловлено симметрией молекул и волновой функцией.

2. Населённость энергетических уровней.

Населённость - это распределение электронов по уровням. Если в единице объема изучаемого вещества имеется N молекул, то в каждый момент они распределены по уровням:

$$N, N_2, N_3, \dots, N_n$$

Причём: $N_1 + N_2 + N_3 + \dots + N_n = N$ (1)

Величина: $\rho_i = N_i / N$ (2)

называется функцией распределения по уровням для системы с дискретными значениями энергии. Если обе части выражения (1) разделить на N :

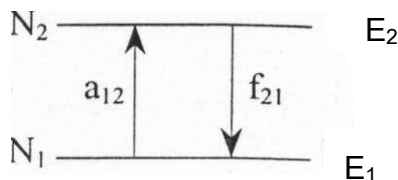
$$\sum_i \rho_i = 1.$$

Все виды распределений разделяются на равновесные и неравновесные. Равновесное распределение реализуется при снятии спектров поглощения, при этом считается, что энергия источника является несущественной.

Неравновесное распределение имеет место в тех случаях, когда на систему действует источник мощной силы. Таким образом, если равновесное распределение является функцией температуры и свойств изучаемого объекта, то неравновесное распределение характеризует внешний источник. Переход молекулы из одного состояния в другое приводит к изменению совокупности её физико-химических параметров. При этом неизменными остаются число электронов и ядер, а также последовательность соединения атомов в молекуле. При переходе изменяются дипольный момент, поляризуемость, реакционная способность, свойство симметрии и т.д. Например: линейная в исходном состоянии молекула CO_2 после возмущения может стать изогнутой.

I.8. Вероятность переходов между уровнями. Правила отбора

Как известно частота перехода определяется постулатом Бора. Не менее важной характеристикой полосы является её интенсивность. Допустим E_1 и E_2 являются энергиями уровней изолированной молекулы, а N_1 и N_2 их населённости (см. схему):



Общее число частиц совершающих переход за время dt с поглощением будет равно:

$$dN_{12} = a_{12} N_1 dt \quad (1)$$

При этом будет поглощена энергия:-

$$dE_{\text{погл}} = h\nu_{12} dN_{12} = h\nu_{12} a_{12} N_1 dt \quad (2)$$

$$a_{12} = dN_{12}/N_1 dt \quad (3)$$

величина a_{12} -это отношение числа частиц, совершающих переход (dN_{12}) к общему числу частиц в (N_1) за единицу времени.

Другими словами a_{12} - это вероятность перехода с поглощением одной частицы за указанное время. Аналогичные выражения могут быть написаны для процесса испускания:

$$dN_{21} = f_{21} N_2 dt$$

$$dE_{\text{изл}} = h\nu_{21} dN_{21} = h\nu_{21} f_{21} N_2 dt$$

$$f_{21} = dN_{21}/N_2 dt$$

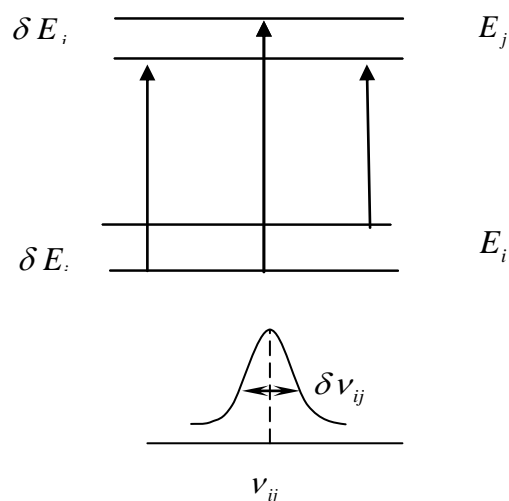
N_{21} -вероятность перехода одной частицы с излучением. Для характеристики переходов Эйнштейн ввёл понятие - спонтанные и вынужденные переходы. Допустим, в какой-то момент t молекула находится на уровне два, в последний отрезок времени dt она или останется на этом уровне или же перейдёт на нижний уровень с излучением. Этот процесс происходит в результате внутренних причин и поэтому называется самопроизвольным или спонтанным. Определив вероятность этого перехода Эйнштейн показал, что она не зависит от времени, а также от наличия внешних электромагнитных полей. К вынужденным переходам относятся переходы с поглощением под действием внешнего источника. Как мы уже знаем, совпадение энергии является необходимым, чтобы поглощалась электрическая компонента излучения. Однако это условие не является достаточным для реализации акта поглощения и при этом должны выполняться и другие требования. Дело в том, что поглощение энергии должно привести к изменению электрического центра молекулы, чтобы электромагнитное излучение могло совершить работу при взаимодействии с молекулой. Условия, определяющие возможность поглощения света веществом называется правилами отбора. С точки зрения правила отбора все переходы разделяются на разрешённые и запрещённые.

I.9. Форма положения и интенсивность полос в молекулярных спектрах

До сих пор энергия уровня считалась строго дискретной, а частота перехода строго монохроматичной. В самом деле, обе эти величины имеют определённую ширину, то есть меняются в определённом интервале:

$$\delta E_{ij} = \delta E_i + \delta E_j \quad (1)$$

$$\delta \nu_{ij} = \frac{\delta E_{ij}}{h} \quad (2)$$



Если квантовая система находится в покое, то ширина её спектральных полос и уровней называется естественной. Как известно, по принципу неопределенности Гейзенберга:

$$\delta E \cdot \delta t \sim h = h/2\pi \quad (1)$$

δE - интервал возможных энергий, рассматриваемой системы.

δt – время пребывания системы в каком-либо состоянии. Как выходит из этого состояния для весьма узкого уровня, то есть $\delta E \rightarrow 0$ должно быть выполнено условие $\delta t \rightarrow \infty$

Отсюда выходит, что ширина основного уровня, в котором молекула может находиться долгое время без возмущения является весьма узкой. Наоборот ширина возмущённых уровней, в которых время пребывания молекулы весьма незначительно является весьма существенной. Допустим время пребывания молекулы на уровне i и j равны τ_{ei} ; τ_{ej} тогда из уравнения (1):

$$\delta E_i = \frac{\hbar}{\tau_{ei}} = h/2\pi\tau_{ei}$$

Частота перехода:
$$\nu_{ij} = 1/2\pi(1/\tau_{ei} + 1/\tau_{ej})$$

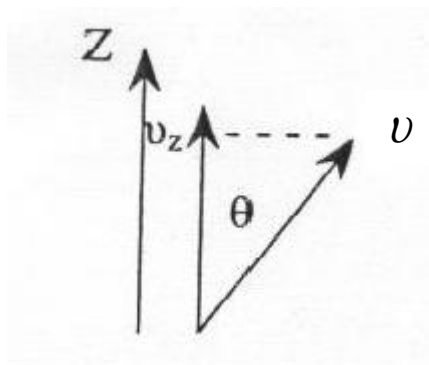
τ_{ei} и τ_{ej} - называются средними длительностями состояний i и j , отсюда выходит, что эти величины должны быть обратно пропорциональны вероятностям переходов из этих состояний: A_i и A_j .

$$\nu_{ij} = 1/2\pi(A_i + A_j)$$

Последние уравнения позволяют определить ширину полос, однако они не позволяют описать контур этих полос. Решение соответствующих уравнений показывает, что поглощение (или излучение) достигая максимума, падают плавно в обе стороны от него.

1.10. Уширение спектральных линий и полос в газовой фазе.

1. Эффект Доплера. В зависимости от скорости молекул происходит изменение частоты поглощаемого или излучаемого света.



Допустим, электромагнитное излучение распространяется по направлению Z и допустим молекула находится в движение в направлении o и обладает скоростью v . Изменение частоты в результате эффекта Доплера:»

$$V - v_0 = v_0 v / c \cdot \cos \theta = V_0 v_z / c$$

v_0 - частота излучения или поглощение частицы в покое.

c - скорость света.

Расчёты показывают, что ширина Доплеровского контура на несколько порядков превосходит естественную ширину спектральных линий. 2.

2. Столкновение между частицами.

Дело в том, что молекула из основного состояния в возбуждённое может переходить не только в результате поглощения излучения, но и в результате столкновения с другими частицами. Если обозначить вероятность перехода из уровня i через C_i , тогда:

$$\delta E_i = h / 2\pi (A_i + c_i)$$

A_i - вероятность перехода в результате поглощения. Ширина спектральной полосы:

$$\delta \nu_{ij} = 1 / 2\pi [(A_i + c_i) + (A_j + c_j)]$$

3. В некоторых случаях в изучаемой системе в динамическом равновесии могут находиться несколько частиц, близких по спектральным характеристикам (например: частицы NH_3 и NH_4^+). В этих случаях в определённой области спектра может иметь место перекрывание спектральных полос этих частиц. Другими словами, вместо узкой полосы будет наблюдаться уширенная в результате перекрывания полоса поглощения. В таких случаях проводят исследование спектра в другой области, где не имеет место перекрывание полос.

1.11. Дифракционные методы. Структурный анализ кристаллов

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:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{c}{E_{\nu}} h$$

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

$$\lambda = h/(mv)$$

Основное условие дифракции состоит в том, что λ должна быть близка или меньше расстояний между атомами рассеивающего вещества, т.е.

$$\lambda \leq r$$

Наибольшее применение имеют три дифракционных метода: рентгенография ($\lambda \approx 10^{-1}$ nm), электронография ($\lambda \approx 5 \cdot 10^{-3}$ nm) и нейтронография ($\lambda \approx 10^{-1}$ nm). Наиболее доступными являются источники рентгеновского излучения и пучков электронов.

В структурных исследованиях измеряют интенсивность рассеяния 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: $I_p : I_e : I_n = 1 : 10^{-6} : 10^{-2}$. 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. Рентгеновские лучи и пучки нейтронов используют для исследования конденсированных фаз 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 $f(\theta)$,
 θ — угол рассеяния.

Амплитуда рассеяния рентгеновских лучей $I_p(\theta)$ при малых углах рассеяния пропорциональна Z , а при больших углах - $Z^{1/2}$. В электронографии в среднем $f_p(\theta) \sim Z^{2/3}$. Амплитуды рассеяния нейтронов не зависят от угла рассеяния (сферически симметричное рассеяние) из-за малого размера ядра и явно не зависят от Z .

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.

I.12. Виды движения в молекуле и типы молекулярных спектров.

Особенность молекулярных спектров заключается в том, что движения в молекулах являются более сложными по сравнению с движениями в атомах: движение электронов (внешних и внутренних), колебание ядер, вращение молекул. В грубом приближении энергия молекулы может рассматриваться как сумма энергий этих трёх движений, то есть:

$$E = E_{эл} + E_{кол} + E_{вр}$$

При более точных расчётах должны учитываться взаимодействия между этими формами движений: $E = E_{эл} + E_{кол} + E_{вр} + E'_{эл \cdot кол} + E'_{эл - вр} + E'_{кол \cdot вр}$

Через E' - обозначены энергии взаимодействия между движениями. Расчёт показывает, что

$$E_{эл} \gg E_{кол} \gg E_{вр}$$

$$\sim 100 \text{ эВ} \quad 0,01 \div 0,1 \text{ ккал}$$

Это обстоятельство приводит к тому, что полосы поглощения электронных, колебательных и вращательных переходов находятся в различных областях спектра. Теоретические расчёты показывают, что:

$$m_e \text{- масса электрона} \quad v_{кол} / v_{эл} = \sqrt{m_e / m_N}$$

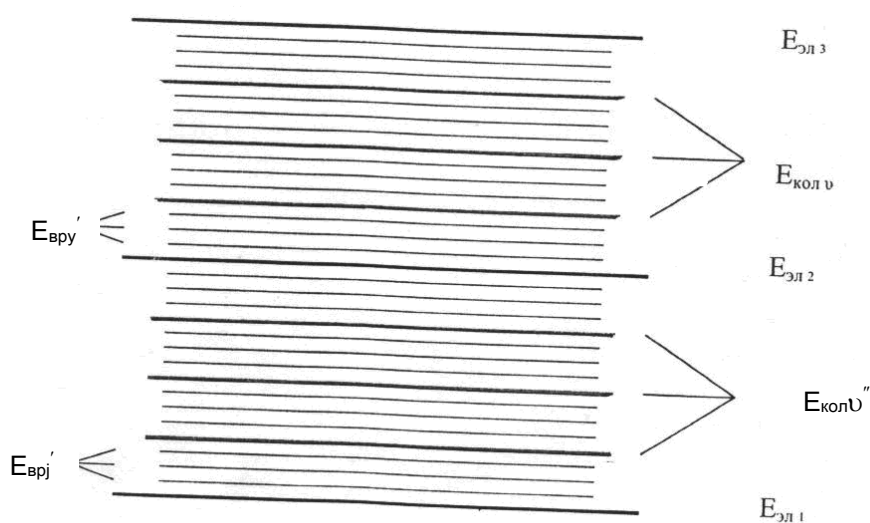
$$m_n \text{- масса ядра} \quad v_{вр} / v_{эл} = m_e / m_N$$

отсюда: $v_{кол} = (0,01 \div 0,1)v_{эл}$; $v_{вр} = (0,0001 \div 0,001)v_{эл}$

Электронные спектры проявляются в интервале выше 10000 см колебательные 100-10000 см вращательные меньше 100 см⁻¹.

I.13. Природа вращательных, колебательных и электронных спектров.

Разделение энергии позволяет квантовать различные виды энергии отдельно. Сначала квантуется энергия движения электронов, затем колебательная энергия при заданном значении E -электронов, затем вращательная энергия при заданных значениях электронной и колебательной энергий. (см. схему):

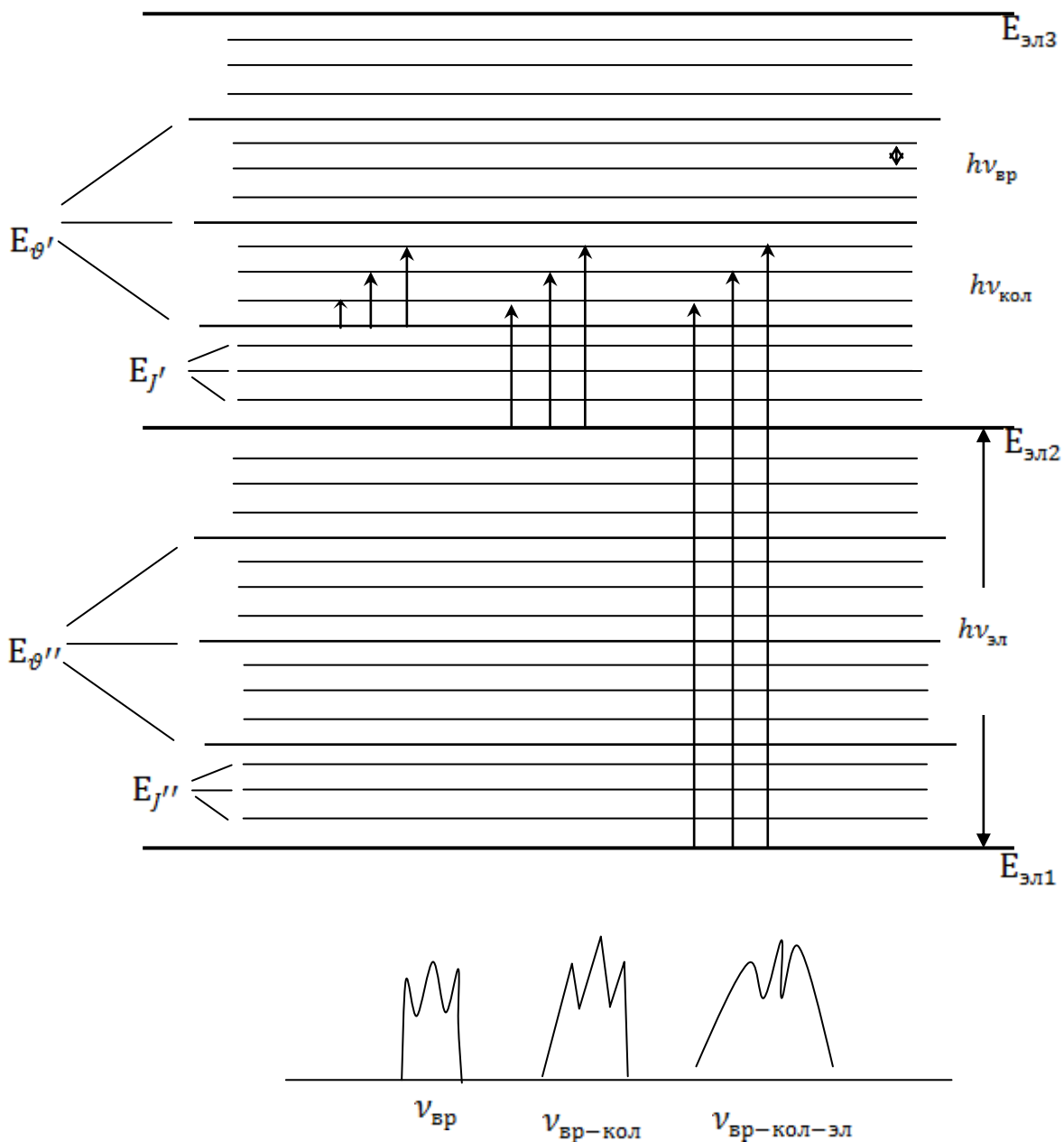


Как видно из этой схемы каждому электронному уровню соответствует: колебательные уровни: $E_{\text{кол}1}; E_{\text{кол}2}; \dots; E_{\text{кол}v}$

А каждому колебательному уровню - вращательные уровни:

$$E_{\text{вр}1}; E_{\text{вр}2}, \dots; E_{\text{вр}j}$$

Теперь рассмотрим переходы между двумя электронными уровнями (схема внизу). Допустим, совершаются чисто вращательные переходы (на схеме они указаны стрелками в левой части). В данном случае эти переходы происходят с уровня: $E_{\text{эл}2} + E_{\text{кол}1}$. Колебательно-вращательные переходы представлены в центральной части схемы. Они реализуются с уровня $E_{\text{эл}2}$. Электронно-колебательно-вращательные переходы представлены в правой части схемы. Для этого перехода:



$$\Delta E = E_2 - E_1 = (E_{эл2} - E_{эл1}) + (E_{v'} - E_{v''})E_{J'} - E_{J''} =$$

$$= \Delta E_{эл} + \Delta E_{кол} + \Delta E_{вр} = h\nu_{эл} + h\nu_{кол} + h\nu_{вр}$$

В случае $\Delta E_{эл} = 0$; $\Delta E_{кол} = 0$; $\Delta E_{вр} \neq 0$ мы имеем дело с чисто вращательными переходами. Этим переходам соответствует сложная полоса поглощения с тремя максимумами в микроволновой области спектра. При $\Delta E_{эл} = 0$; $\Delta E_{кол} \neq 0$; $\Delta E_{вр} \neq 0$ реализуются колебательно - вращательные переходы. Естественно, что для их реализации требуется больше энергии (по сравнению с вращательными переходами), поэтому соответствующая им полоса поглощения наблюдается уже не в микроволновой, а в инфракрасной области спектра. Естественно, что эта полоса должна быть более широкой.

Наблюдаемые в ней максимумы характеризуют вращательные переходы сложного колебательно-вращательного перехода.

При $\Delta E_{эл} \neq 0$; $\Delta E_{кол} \neq 0$; $\Delta E_{вр} \neq 0$

реализуется сложный электронно-колебательно-вращательный переход. В зависимости от типа молекулы полоса этого перехода может наблюдаться как в видимой, так и в ультрафиолетовой области спектра. При применении чувствительных приборов и для таких полос могут наблюдаться вращательные составляющие (см. нижнюю часть схемы). На представленной схеме для простоты рассмотрены только те переходы, для которых конечные вращательные подуровни одинаковы. В действительности число возможных переходов огромно и это говорит о большой сложности спектров многоатомных молекул и поэтому их расшифровка является одной из основных задач молекулярной спектроскопии.

II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЕОМЕТРИИ МОЛЕКУЛ. МИКРОВОЛНОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

II.1. Вращение молекул.

Из курса физики известно, что вращение трёхмерного тела обычно разлагается на составляющие по взаимно перпендикулярным направлениям, проходящим через центр тяжести. В связи с этим совершающие вращения тела обладают тремя моментами инерции: I_a ; I_b ; I_c . Во вращательной спектроскопии обычно используется следующая классификация молекул:

I. Линейные молекулы

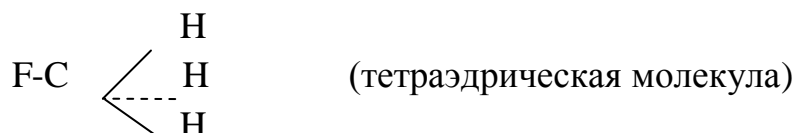


В этом случае ось a совпадает с направлением связи. При этом момент инерции является незначительным. I_b , для таких молекул соответствует вращению концов молекулы в плоскости листа, I_c - перпендикулярно к этой плоскости. В отличие от I_a , моменты инерции I_b и I_c не являются незначительными. Таким образом, условия вращения для двухатомных молекул:

$$I_b = I_c \neq 0$$

$$I_a \approx 0$$

2. Симметричные волчки:



В случае таких молекул: $I_b = I_c \neq 0$, но в отличие от молекул первого типа момент инерции по оси $I_a \neq 0$. Условия вращения для таких молекул:

$$I_b = I_c \neq 0$$

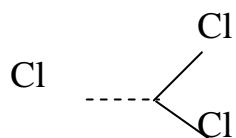
$$I_a \neq 0$$

Обычно различают два типа симметричных волчков:

2а. Вытянутый симметричный волчок. Для них: $I_b = I_c > I_a$

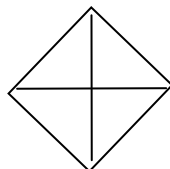
2б. Сплюснутый симметричный волчок. Для них: $I_b = I_c < I_a$

3. Плоский волчок. Примером такого волчка может быть молекула.



Для таких молекул: $I_a = 2I_b = 2I_c$

4. Сферические волчки

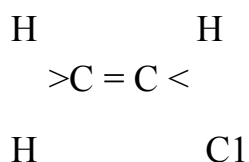


Для молекул таких типов:

$$I_a = I_b = I_c$$

Примером может быть молекула метана. Она не в исходном, не в индуцированном состояниях не обладает дипольным моментом и по этой причине для них обычные вращательные спектры не наблюдаются. Такие молекулы исследуются методом вращательной спектроскопии комбинационного рассеивания.

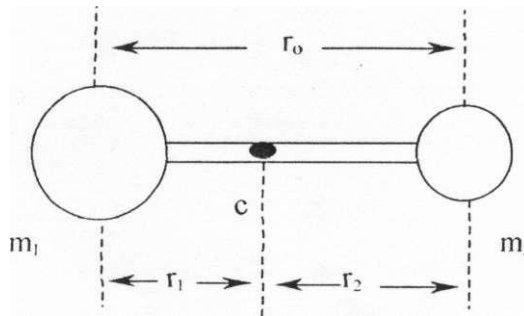
5. Ассиметричные волчки. Примером может быть:



Для таких молекул:

$$I_a \neq I_b \neq I_c$$

II.2. Вращательные спектры: жесткие двухатомные молекулы



Двухатомная молекула может быть представлена в виде шариков[^] соединенных пружиной. Радиус молекулы: $r_0 = r_1 + r_2$ (1)

Концы этой молекулы вращаются вокруг центра тяжести *c*. В условиях равновесия положение центра *c* определяется равенством: $m_1 r_1 = m_2 r_2$

При этом молекула обладает моментом инерции. $I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$

Если в последнем выражении учесть выражение (2):

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = m_1 r_1 r_2 + m_2 r_1 r_2 = r_1 r_2 (m_1 + m_2) \quad (3)$$

На основе уравнения (1) и (2) можно написать:

$$m_1 r_1 + m_2 r_2 = m_2 (r_0 - r_1)$$

$$r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r_0 \quad (4)$$

$$r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} r_0 \quad (5)$$

Если учесть выражение (4) и (5) в уравнение (3)

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r_0^2 \quad (6)$$

Если произвести обозначение

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

то

$$I = \mu r_0^2$$

μ - называется приведенной массой.

Применение уравнения Шредингера к этой системе показывает, что значения вращательной энергии (разрешенные энергетические уровни) определяются уравнением:

$$E_j = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \quad (\text{Джоуль}) \quad (8)$$

Как показывает решение уравнения Шредингера величина J в выражении (8) получает целые положительные числа $J=0, 1, 2, \dots$ (9)

J - называется вращательным квантовым числом.

В уравнение (8) энергия выражается в Джоулях, а как нам известно в спектроскопии в основном для энергии используется см^{-1} . Для перехода к этой единице E_j следует разделить на hc , тогда:

$$\varepsilon_j = \frac{E_j}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 cI} J(J+1) \quad (\text{см}^{-1}) \quad (10)$$

В уравнении (10) вместо I могут быть использованы как I_b , так и I_c , так как для двухатомной молекулы их значения равны. Если произвести обозначение:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 cI_b} \quad (11)$$

то
$$\varepsilon_j = BJ(J+1) \quad (12)$$

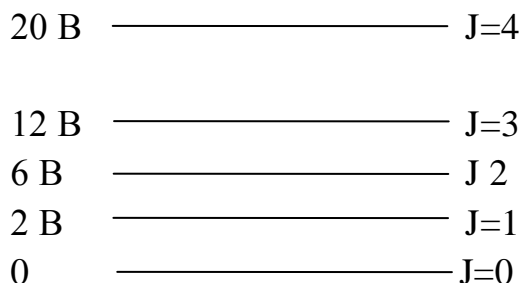
B называется вращательной постоянной.

Уравнение (12) позволяет определить разрешенные вращательные уровни двухатомной жесткой молекулы при различных значениях вращательного квантового числа J .

1. $J = 0; \quad \varepsilon_j = 0$ (вращение отсутствует).
2. $J = 1; \quad \varepsilon_j = 2B$
3. $J = 2; \quad \varepsilon_j = 6B$
4. $J = 3; \quad \varepsilon_j = 12B$
5. $J = 4; \quad \varepsilon_j = 20B$
6. $J = 5; \quad \varepsilon_j = 30B$

$$7. J = 6; \quad \varepsilon_j = 42B$$

Как видно с увеличением значения вращательного квантового числа J резко увеличивается разница между вращательными уровнями. См. схему:



Хорошо известно, что в спектроскопии представляют интерес не сами значения энергии уровней, а их разница, выраженная в виде частоты или волнового числа. Определим разницы между вращательными уровнями двухатомной жесткой молекулы:

$$v_{j=0 \rightarrow} = 2B - 0 = 2B$$

$$v_{j=1 \rightarrow j=2} = 6B - 2B = 4B$$

$$v_{j=2 \rightarrow j=3} = 12B - 6B = 6B$$

$$v_{j=3 \rightarrow j=4} = 20B - 12B = 8B$$

$$v_{j \rightarrow j+1} = B(J+1)(J+2) - BJ(J+1) = 2B(J+1) \quad (13)$$

Как видно, спектр двухатомной молекулы состоит из линий, расположенных друг от друга на расстоянии $2B$ (см. схему)



Мы рассмотрели только переходы на соседние уровни, но не переходы

$$J=0 \rightarrow J=2$$

$$J=2 \rightarrow J=4$$

Решение уравнения Шредингера показывает, что для выполнения уравнения (8) возможны изменения вращательного квантового числа только на единицу, т.е.

$$\Delta J = \pm 1 \quad (14)$$

уравнение (14) является математическим выражением правил отбора для вращательных переходов в двухатомной жесткой молекуле. Все сказанное касается двухатомных гетерополярных молекул (HCl; CO). Эти молекулы в исходном состоянии имеют дипольный момент и поэтому поглощающаяся электрическая компонента совершает в них электрическую работу, что и вызывает вращательные переходы.

II.3. Определение радиуса молекул

В качестве примера рассмотрим определение радиуса молекулы CO на основе экспериментальных данных вращательной спектроскопии. Снятый экспериментальный спектр показывает, что для этой молекулы

$$\nu_{0 \rightarrow 1} = 3,84235 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{0 \rightarrow 1} = 3,84235 \text{ см}^{-1} = 2B$$

$$B = 1,92118 \text{ см}^{-1}$$

Из уравнения (11)

$$I_{CO} = \frac{h}{8\pi^2 c B} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34}}{8 \cdot (3,14)^2 \cdot 2,99793 \cdot 10^{10} \cdot 1,92118} = 14,5695 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$$

Определим приведенную массу для молекулы CO. Известно, что атомные веса:

$$\text{H} = 1,0080$$

$$\text{C} = 12,0000$$

$$\text{O} = 15,9994$$

Кроме того известно, что абсолютная масса атома H = $1,67343 \cdot 10^{-27}$ кг. Основываясь на этом можно определить абсолютные массы атомов углерода и кислорода.

$$\text{O} = 19,92168 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$$

$$\text{C} = 26,56136 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$$

На основе этих цифр можно определить приведенную массу

$$\text{CO:} \quad \mu = 11,38365 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$$

$$\text{Из уравнения (7)} \quad r_0^2 = \frac{I}{\mu}$$

Если учесть определенные значения I и μ : $r_{CO} = 0,1131 \text{ нм} = 1,131 \text{ \AA}$

II.4. Метод изотопного замещения

Если заменить какой-нибудь атом в составе молекулы, в частности в составе двухатомной молекулы, то при этом получается идентичное с исходным соединение. В этом случае практически неизменным остается и межъядерное расстояние. Однако, изменение массы молекулы в результате введения изотопного атома приводит к изменению момента инерции, что в свою очередь становится причиной изменения вращательной постоянной B . Из-за этого вращательный спектр изотопно-замещенной молекулы должен отличаться от спектра исходной молекулы.

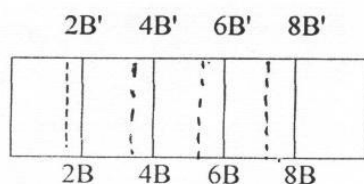
Для примера сравним спектры $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$

Обозначим вращательные постоянные этих молекул через B и B' . Введение в состав молекулы более тяжелого изотопа ^{13}C согласно формуле $I = \mu r^2$

приводит к уменьшению I , с другой стороны: $B = \frac{h}{8\pi^2 I c}$

Отсюда выходит, что $B' < B$.

Другими словами, линии во вращательном спектре молекулы, содержащей более тяжелый изотоп расположены гуще, (см схему).



Наблюдаемое уменьшение расстояний между линиями в спектре изотопно-замещенной молекулы позволяет на основе снятого спектра с большой точностью определить атомную массу изотопа. Рассмотрим следующий пример. Как мы уже знаем, первая линия во вращательном спектре молекулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ имеет значение

$$\nu_{0 \rightarrow 1} = 3,84235 \text{ см}^{-1} = 2B$$

Эксперимент показывает, что первая линия во вращательном спектре молекулы $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ имеет значение. $\nu_{0 \rightarrow 1} = 3,67337 \text{ см}^{-1} = 2B'$ Определим значение B и B' $B=1,92118$; $B'=1,83669$. Определим отношение вращательных постоянных

$$\frac{B}{B'} = \frac{h}{8\pi^2 I c} \cdot \frac{8\pi^2 I' c}{h} = \frac{I'}{I} = \frac{\mu' r^2}{\mu r^2} = \frac{\mu'}{\mu} = 1,046$$

С другой стороны:
$$\frac{\mu'}{\mu} = \frac{15,9994 \cdot m_{^{13}\text{C}}}{15,9994 + m_{^{13}\text{C}}} \cdot \frac{15,9994 + 12}{15,9994 \cdot 12}$$

Отсюда: $m_{^{13}\text{C}} = 13,0007$

Полученная величина всего на 0,02% отличается от значений массы ^{13}C , определенных другими методами. Следует отметить, что рассмотренный спектр был получен для газообразной CO, содержащей всего 1% $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$. С другой стороны путем сравнения интенсивностей линий можно определить и концентрацию изотопно-замещенной молекулы.

II.5. Вращательные спектры: нежесткие двухатомные молекулы

Как мы уже видим, при определении межъядерных расстояний в качестве опорных данных брались только первые линии во вращательных спектрах молекул, это не случайно. Дело в том, что как показывает эксперимент, т.е. как это видно из спектров, с увеличением значения вращательного квантового числа расстояния между линиями изменяется. Другими словами эти расстояния уже не будут равны. В Другими словами допущение упругости в определенном смысле является приближенным, т.е. связь является упругой до определенного предела. При больших значениях J увеличивается центробежная сила, вызывающая растягивание молекулы. Рассмотрим два обстоятельства, связанных с упругостью связи.

1. Если связь упругая, то молекула должна обладать колебательной энергией (периодичное сжатие и растягивание). Колебательное движение имеет определенную частоту и она в свою очередь зависит от массы и упругости (силовой постоянной). Силовая постоянная для простого гармонического движения определяется формулой

$$k = 4\pi^2 c^2 \omega^2 \mu \quad (1)$$

k - силовая постоянная.

ω - частота колебания в см^{-1} .

Понятно, что зависимость вращательной постоянной от вращательного квантового числа определяется именно этой постоянной. Чем меньше k , т.е. чем слабее связь, тем больше деформируется молекула при вращении.

2. Благодаря именно упругости связи при вращении изменяется r и вследствие чего B . За время завершения одного оборота вращения, в молекуле реализуются сотни колебаний. Другими словами измеренные микроволновые данные в определенной степени являются усредненными, причем согласно формуле:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 Ic} \cdot \frac{h}{8\pi^2 \mu r^2 c}$$

Изменение B пропорционально r^{-2} ($B \sim r^{-2}$)

Эксперимент показывает, что в спектре фтористого водорода начиная с уже небольших значений вращательного квантового числа, вращательные линии наблюдаются не в микроволновой, а в инфракрасной области. Дело в том, что из-за весьма небольших масс атомов H и F, приведенная масса в молекуле HF является небольшой и согласно формуле: $I = \mu r^2$ небольшим является и момент инерции. С другой стороны весьма малое значение этой молекулы обусловлено небольшим межъядерным значением.

Поэтому согласно формуле $B = \frac{h}{8\pi^2 Ic}$ расстояние между линиями во вращательном спектре молекулы HF становится существенным, поэтому начиная уже с больших значений J эти линии оказываются в инфракрасной области. Этот факт еще раз показывает, что между спектральными областями нет четкой границы.

Уравнение Шредингера позволяет определить разрешенные значения вращательных уровней для двухатомной нежесткой молекулы:

$$E_J = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) - \frac{h^4}{32\pi^4 I^2 r^2 k} J^2(J+1)^2$$

В этом уравнении энергия выражена в Джоулях. Для перехода к единице см^{-1} E должна быть разделена на hc :

$$\varepsilon_J = \frac{E_J}{hc} = BJ(J+1) - \frac{h^3}{32\pi^4 I^2 r^2 kc} J^2(J+1)^2$$

Если произвести обозначение:

$$D = \frac{h^3}{32\pi^4 I^2 r^2 kc}$$

тогда:

$$\varepsilon_J = BJ(J+1) - D \cdot J^2(J+1)^2$$

D - называется постоянной центробежной силы и она всегда положительна. Основываясь на соответствующих уравнениях можно определить связь между B , D и k .

$$D = \frac{16B^2 \pi^2 c^2 \mu}{k} = \frac{4B^3}{\omega^2}$$

ω - частота колебания.

Как известно значение $B=10\text{см}^{-1}$, а значение $\omega =10^{-3} \text{ см}^{-1}$.

Отсюда выходит, что $D \approx 10^{-3} \text{ см}^{-1}$. Из сказанного выходит, что при рассмотрении вращательных спектров нежесткой молекулы для небольшого значения вращательного квантового числа величиной $DJ^2(J+1)^2$ можно пренебречь. Влияние фактора нежесткости учитывается, начиная с $J=10$. Отметим, что для нежесткой молекулы правило отбора является таким же, как для жесткой молекулы, т.е. $\Delta J = \pm 1$. На основе энергий вращательных уровней можно определить частоты переходов для нежестких молекул:

$$\nu_J = \varepsilon_{J+1} - \varepsilon_J = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3$$

Из этого уравнения выходит, что вращательные спектры жестких и нежестких молекул являются похожими. Только в спектре нежесткой молекулы расстояние между линиями является меньше и эта разница увеличивается пропорционально $(J+1)^3$

II.6. Вращательные спектры: Многоатомные молекулы

Линейные молекулы.

В качестве примера рассмотрим молекулы $\text{-S=C=O} \rightarrow$ и $\text{-N-C}\equiv\text{Cl} \rightarrow$ Как показывает структура этих молекул для них условия вращения являются аналогичными с условиями вращения для двухатомных молекул, т.е. для них: $I_b = I_c \neq 0$; $I_a = 0$

Однако в случае линейных многоатомных молекул должны быть учтены следующие обстоятельства.

1. Из-за большой длины молекулы момент инерции для линейных многоатомных молекул (I_b или I_c) является существенно больше момента инерции для двухатомных молекул. Отсюда выходит, что во вращательных спектрах многоатомных молекул линии расположены намного гуще. Для

примера отметим, что для двухатомных молекул $B=10 \text{ см}^{-1}$, для трехатомных $\sim 1 \text{ см}^{-1}$, для многоатомных еще меньше.

2. Суммарный дипольный момент этих молекул должен отличаться от 0, в противном случае для них вращательный спектр не наблюдается. Дело в том, что у таких молекул как $\text{O} = \text{C} = \text{O}$ несмотря на наличие двух диполей

$\text{C} - \text{O}$ суммарный дипольный момент равен нулю. И по этой причине для этой молекулы вращательный спектр не наблюдается. Не меняет дело и исследование изотопное замещенных форм таких молекул, т.к. изотопное замещение не приводит к изменению расстояний между атомами.

3. Известно, что в нециклической молекуле, состоящей из N -атомов, количество связей (т.е. расстояние между атомами) равно $N-1$. Например: для молекулы - $\text{S} = \text{C} = \text{O}$ необходимо определить два расстояния: r_{CO} и r_{CS} . Однако как известно из вращательного спектра для таких молекул определяется один момент инерции (I_b , или I_c), с помощью которого нельзя определить два расстояния. В таких случаях дополнительно используют изотопно-замещенные формы таких молекул, т.к. в изотопно-замещенных формах расстояния между атомами остаются неизменными. Однако из-за изменения массы для них моменты инерции отличаются друг от друга, что позволяет определить соответствующие расстояния.

Симметричные и асимметричные волчки.

Для симметричных волчков уровни вращательной энергии и вследствие чего вращательные спектры являются намного сложнее. Как известно для таких молекул имеется два момента инерции I_a и I_b (или I_c). Однако расчеты показывают, что более удобными является полный момент инерции - сумма двух моментов инерции по направлениям a и b .

Для асимметричных волчков вращательный спектр является весьма сложным и для молекулы такого типа фактически не возможно вывести известные уже нам аналитические выражения для линейной молекулы.

II.7. Применение эффекта Штарка во вращательной спектроскопии

Известно, что эффект Штарка возникает и приложении к образцу электрического поля перпендикулярно или параллельно направлению электромагнитного излучения. Известно, что активная в микроволновой

спектроскопии молекула обладает дипольным моментом. Изменение дипольного момента с приложенным электрическим полем приводит к возмущению ее вращательных уровней, что в свою очередь становится причиной смещения линий в спектре этой молекулы. Естественно, что это смещение будет зависеть от двух величин: напряжения электрического поля E и дипольного момента молекулы μ . Если смещение линий

обозначить через $\Delta\nu$, то для линейных молекул $\Delta\nu = (\mu E)^2$

для нелинейной $\Delta\nu = \mu E$

Последние выражения показывают, что на основе смещения линий в спектре можно определить дипольный момент изучаемой молекулы. Существенным преимуществом этого метода является то, что определяемый с его помощью дипольный момент считается истинным. Дело в том, что вращательный спектр снимается для разряженных газов и поэтому определяемый дипольный момент молекулы не искажается в результате межмолекулярных взаимодействий, влияния растворителя, что имеет место в конденсированных средах

II.8. Применение вращательной спектроскопии в химии

Основной недостаток этого метода является то, что он позволяет исследовать только газообразные вещества. Этот метод является весьма чувствительным (позволяет определить концентрацию до 10^{-2} Торричелли (1 торр = 1 мм. рт. ст.)) и специфичным. Известно, что из-за небольших значений энергий фактически все вращательные уровни молекулы заселены при комнатной T и поэтому во вращательном спектре наблюдается множество линий, расстояния между которыми могут быть измерены с большой точностью. На основе этих измерений и сравнения с соответствующими таблицами можно установить наличие в составе исследуемого газа примеси. С другой стороны интенсивность спектральной линии является пропорциональной концентрации вещества и поэтому

вращательная спектроскопия может быть применена в количественных исследованиях. Вращательная спектроскопия позволяет изучать молекулу в целом. С помощью этого метода невозможно исследовать функциональные группы, входящие в состав соединений (CH_3 -, NH_2 -, OH -, SH -). Эти функциональные группы исследуются методом колебательной спектроскопии. С помощью вращательной спектроскопии установлена геометрия для большего количества молекул. Кроме того, установлены точные равновесные параметры для двухатомных молекул, для таких трехатомных молекул, как H_2O , SO_2 и т.д., для NH_3 и т.д. Большинство известных стехиометрических закономерностей установлено именно на основе данных микроволновой спектроскопии. Кратко рассмотрим некоторые примеры применения вращательной спектроскопии в химии.

1. Установлено, что для гидридов элементов шестой группы с увеличением атомной массы наблюдается уменьшение валентного угла.

H_2O	H_2S	H_2Se
$104^\circ 30'$	$92^\circ 6'$	$90^\circ 55'$

2. Установлено, что угол при атоме кислорода изменяется в очень широком интервале:

F_2O	H_2O	Cl_2O	KOH	RbOH
$103^\circ 4'$	$104^\circ 30'$	$110^\circ 50'$	180	180

3. Установлено, что в зависимости от типа соединения в широком интервале изменяется угол у атома азота

$\text{H} - \text{N} = \text{N} \equiv \text{N}$	$\text{H} - \text{N} = \text{C} = \text{O}$	$\text{H}_3\text{Si} - \text{N} = \text{C} = \text{O}$
114°	128°	160°

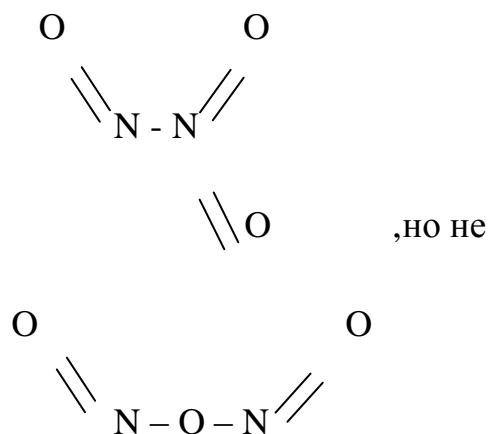
2. Установлены стехиометрические закономерности для соединения N и P

NH_3	NF_3	NCl_3	$\text{N}(\text{CH}_3)$
$107^\circ 3'$	$102^\circ 22'$	107°	$108^\circ 7'$

PH_3	PF_3	PCl_3	$\text{P}(\text{CH}_3)_3$
$93^\circ 27'$	102°	$100^\circ 6'$	$99^\circ 50'$

Сравнение этих значений углов показывает, что один и тот же атом по-разному влияет на валентные углы у атомов N и P

5. Микроволновая спектроскопия позволяет установить последовательность связей в молекуле. Например: для N_2O_3 показано, что эта молекула имеет структуру:



В последние годы с помощью микроволновой спектроскопии исследуют, пространство. Наличие в этом пространстве ионов, а также таких ОН было установлено с помощью электронной спектроскопии. Од методом вращательной спектроскопии установлено наличие в межзвездном пространстве таких стабильных молекул как вода, аммиак, формальдегид и т.д. В общности установлено наличие около 30 молекул в данном пространстве. В эти данные как бы требуют пересмотреть вопросы, связанные с образованием биологических молекул и самой жизни вообще. С другой стороны спектра «межзвездной молекулы» с эталонными спектрами, снять различных температурах можно точно установить температуру межзвездного пространства. В каждом микроволновом исследовании определяется момент изучаемой молекулы, что весьма важно в химии.

III. МЕТОДЫ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ. ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

III.1. Колебание двухатомной молекулы: гармонический осциллятор (жесткая молекула - жесткий ротатор)

Известно, что в молекуле, в частности в двухатомной молекуле, между атомами существуют силы притяжения и отталкивания. При уравнивании этих сил молекула обладает минимум энергией. Если предположить, что связь в молекуле полностью является упругой, то подобно пружине она должна подчиняться закону Гука

$$f = -k(r - r_e) \quad (1)$$

f - сила упругости

k - силовая постоянная

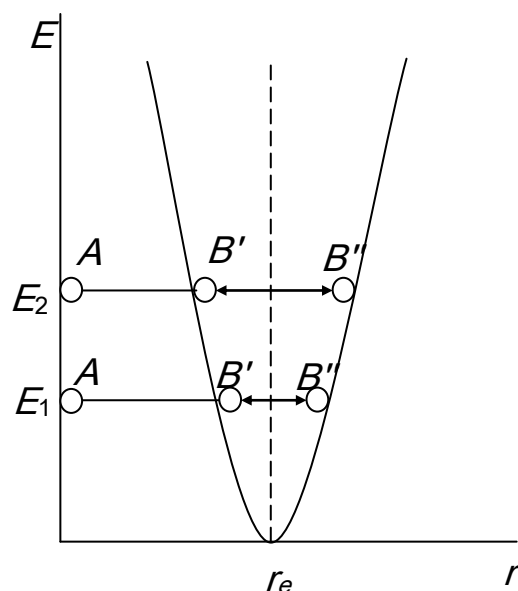
r - межатомное расстояние

r_e - расстояние при котором молекула обладает минимум энергией

При этом кривая энергии представляет параболу (см. рисунок).

$$E = \frac{1}{2} K(r - r_e)^2 \quad (2)$$

Представленная модель называется моделью гармонического осциллятора.



Как видно из уравнения (2) при $r = r_e$ $E = 0$

И поэтому любой избыток энергии (Например, на рисунке E_1 и E_2) связан с растяжением или сжатием молекулы. Если атом А считать закрепленным (при $r = 0$), то другой атом В будет осцилировать между положениями B' и B'' . Если увеличить энергию от E_1 до E_2 размах колебания увеличится. Если связь является упругой можно показать, что частота колебаний определяется уравнением

$$\omega_{\text{кол}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3) \quad (\text{Гц})$$

μ - приведенная масса, k - силовая постоянная

Если выразить в см^{-1} :

$$\omega_{\text{кол}} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (4) \quad (\text{см}^{-1})$$

Как мы уже знаем, колебательная энергия квантована и разрешенные колебательные уровни могут быть определены путем решения уравнения Шредингера:

$$E = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) h \omega_{\text{кол}} \quad (\text{джоул}) \quad (5)$$

ν - называется колебательным квантовым числом и начиная с 0 получает целые натуральные значения

$$\nu = 0, 1, 2, 3 \dots \quad (6)$$

Если колебательную энергию выразить в см^{-1}

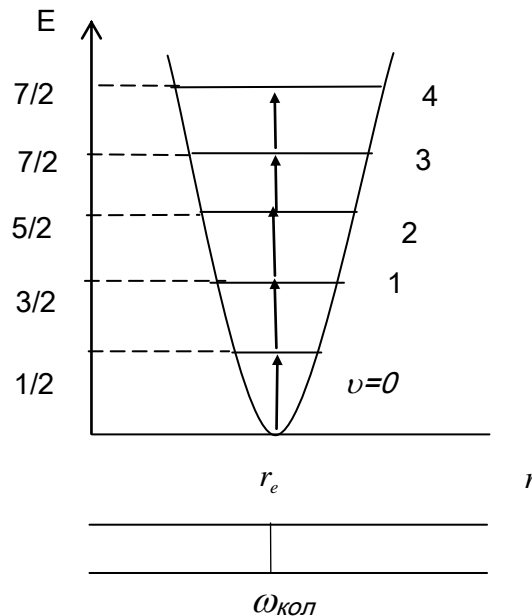
$$\varepsilon = \frac{E}{hc} \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \omega_{\text{кол}} \quad (7)$$

Определим значение колебательной энергии при различных значениях колебательного числа:

$$\begin{array}{ll} \nu = 0 & \varepsilon = \frac{1}{2} \omega_{\text{кол}} \\ \nu = 1 & \varepsilon = \frac{3}{2} \omega_{\text{кол}} \\ \nu = 2 & \varepsilon = \frac{5}{2} \omega_{\text{кол}} \end{array} \quad (8)$$

$$\nu = 3$$

$$\varepsilon = \frac{7}{2} \omega_{\text{кол}}$$



Из этих результатов выходит, что колебательная энергия молекулы никогда не равна 0, т.е. атомы в молекулах никогда не могут перестать колебаться. И этот вывод квантовой механики подтверждается экспериментом. Решение уравнения Шредингера позволяет определить правило отбора для колебания двухатомной жесткой молекулы. Согласно этим правилам:

$$1. \Delta \nu = \pm 1$$

2. $\mu \neq 0$, т.е. активная в ИК спектроскопии молекула должна обладать дипольным моментом. Другими словами ИК спектроскопия изучает только гетерополярные молекулы. Определим энергию переходов:

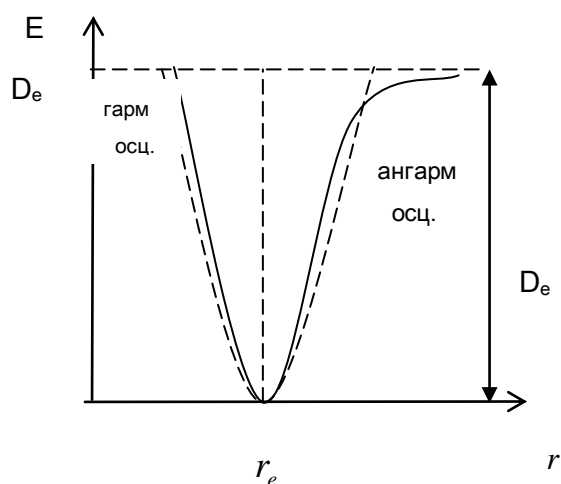
$$\nu \rightarrow \nu + 1$$

$$\varepsilon_{\nu \rightarrow \nu+1} = \left(\nu + \frac{1}{2} + 1 \right) \omega_{\text{кол}} - \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \omega_{\text{кол}} = \omega_{\text{кол}} \quad (9)$$

III.2. Колебание двухатомной молекулы: ангармонический осциллятор. (нежесткая молекула)

Опыт показывает, что колебания реальных молекул не подчиняются закону Гука. Отклонения от этого закона становятся существенными, когда амплитуда

Отклонения от этого закона становятся существенными, когда амплитуда колебания превышает 100% длины связи (см. рис.)



В этом случае кривая энергий не может описываться уравнением параболы. Для реальной молекулы видимость энергии от межъядерного расстояния описывается функцией Морзе

$$E = D_e [1 - \exp a(r_e - r)]^2 \quad (10)$$

D_e - энергия диссоциации

a - постоянная, характерная для данной молекулы.

Используя это значение энергии в уравнении Шредингера путем его решения можно получить для разрешенных колебательных энергетических уровней нежесткой молекулы:

$$\varepsilon_{\vartheta} = \left(\vartheta + \frac{1}{2}\right) \omega_e - \left(\vartheta + \frac{1}{2}\right)^2 \overline{\omega}_e x_e \quad (11)$$

x_e - постоянная ангармоничности

ω_e частота колебания ангармонического осциллятора

Как и в случае жесткой молекулы колебательное квантовое число ν получает целые положительные цифры. Значения постоянной ангармоничности x_e имеют порядок в пределе 10^{-2} . Перепишем формулу (11) в следующем виде:

$$\varepsilon_{r.e.} = \left[1 - \left(\vartheta + \frac{1}{2}\right) x_e\right] \left(\vartheta + \frac{1}{2}\right) \omega_e \quad (12)$$

Сравним это уравнение с соответствующим уравнением для упругой молекулы.

$$e_{\vartheta} = \left(\vartheta + \frac{1}{2}\right) \overline{\omega}_{\text{кол}}$$

из этого сравнения, что

$$\overline{\omega}_{\text{кол.}} = \omega_e \left[1 - \left(\vartheta + \frac{1}{2}\right) x_e\right] \quad (13)$$

Последнее уравнение показывает, что ангармонический осциллятор ведет себя как гармонический осциллятор частота колебания которого уменьшается пропорционально

$$\left(\vartheta + \frac{1}{2}\right) x_e$$

Рассмотрим гипотетически случай $\vartheta = -\frac{1}{2}$

Тогда: $\overline{\omega}_{\text{кол}} = \omega_e$

Последнее уравнение показывает, что ω_e - это равновесная частота колебаний ангармоничной системы, т.е. частота малых колебаний вблизи точки равновесия. Для основного состояния, т.е. для состояния $\vartheta = 0$

Из уравнения (13)

$$\omega_0 = \omega_e \left(1 - \frac{1}{2} x_e \right) \quad (14)$$

Энергия, соответствующая этому состоянию

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{2} \omega_e \left(1 - \frac{1}{2} x_e \right) \quad (15)$$

Правило отбора для ангармонического осциллятора отличается от соответствующих правил для гармонического осциллятора. Для ангармоничной системы

$$\Delta v = \pm 1, 2, 3$$

уравнение (5) показывает, что по сравнению с гармоническим осциллятором, в случае ангармонического осциллятора возможны переходы и с большим изменением колебательного квантового числа, однако существенной интенсивностью обладают только линии, соответствующие $\Delta v = \pm 1$

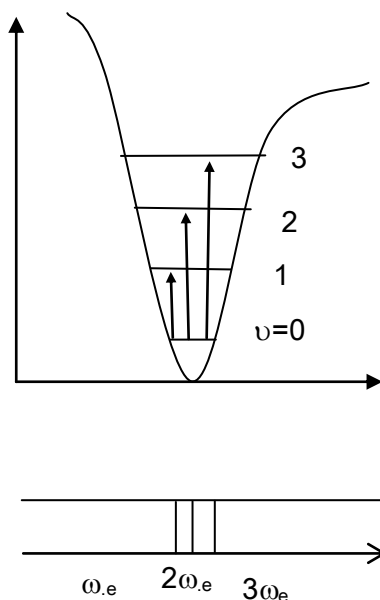
Для различных линий соответствующие уравнения имеют вид

$$\varepsilon_{v=1} - \varepsilon_{v=0} = \omega_e (1 - 2x_e)$$

$$\varepsilon_{v=2} - \varepsilon_{v=0} = 2\omega_e (1 - 3x_e)$$

$$\varepsilon_{v=3} - \varepsilon_{v=0} = 3\omega_e (1 - 4x_e)$$

см.рис.



линии, соответствующие $\Delta v = \pm 2, 3$ называются обертонами. Для представленного на рисунке случая $2\omega_e$ и $3\omega_e$ называются первым и вторым обертонами соответственно. Для примера рассмотрим ИК-спектр хлористого водорода. Экспериментально снятый спектр показывает, что для этой

молекул наблюдаются следующие линии: 2886 см^{-1} (ω_e), 5668 см^{-1} ($2\omega_e$), 8347 см^{-1} ($3\omega_e$).

Подставив эти значения в систему уравнения можно получить значения колебания для равновесного случая ω и постоянной ангармоничности.

$$\left. \begin{aligned} 2886 &= \omega_e(1 - x_e) \\ 5668 &= 2\omega_e(1 - 3x_e) \\ 8347 &= 3\omega_e(1 - 4x_e) \end{aligned} \right\}$$

отсюда $\omega_e = 2990 \text{ см}^{-1}$ $x_e = 0,0174$

При рассмотрении колебаний в ангармоничной системе мы пренебрегали переходами из $\nu=1$, хотя расчет показывает, что интенсивность перехода $\nu=1 \rightarrow \nu=2$ составляет 10% от интенсивности основного перехода.

Энергия, соответствующая

этому переходу: $\Delta\varepsilon = \omega_e(1 - 4x_e)$

Другими словами слабее поглощение, соответствующий переходу из $\nu=1$ проявляется у полосы основного перехода с чуть меньшим волновым числом. Эти полосы иногда называют «горячими полосами» т.к. и, это естественно, их интенсивность растет с увеличением температуры исследуемого образца.

III.3. Колебательно- вращательные переходы в двухатомной молекуле

Как уже нам известно расстояние между вращательными уровнями находятся в интервале $1 \div 10 \text{ см}^{-1}$. Расстояние же между колебательными уровнями (например: для HCl) имеет значение 3000 см^{-1} . Отсюда выходит, что двухатомная молекула совершает вращательное и колебательное движение в отдельности, т.е. независимо. Этот вывод называется приближением Бора-Опенгеймера согласно которому колебательно-вращательная энергия есть просто сумма энергий вращения и колебания, т.е. $\varepsilon_{\text{кол-вр}} = \varepsilon_{\text{кол}} + \varepsilon_{\text{вр}}$ (1)

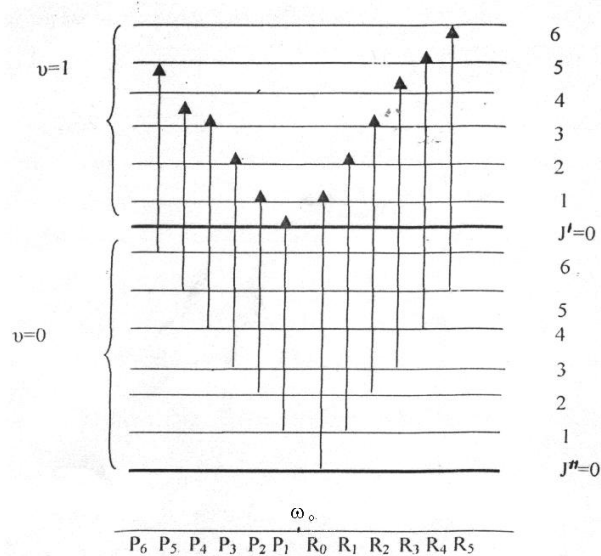
Если пренебречь постоянной центробежного расст то для энергии колебательно-вращательного перехода можно написать следующее выражение:

$$\varepsilon_{\text{вр.-кол.}} = \varepsilon_{J,\vartheta} = BJ(J+1) + \left(\vartheta + \frac{1}{2}\right)\omega_e - \left(\vartheta + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e x_e \quad (2)$$

Правило отбора для комбинированно колебательно-вращательных переходов являются такими же как для колебательного и вращательного переходов в отдельности.

$$\Delta J = \pm 1 \quad \Delta \vartheta = \pm 1, 2, 3$$

если $\Delta \vartheta = 0$, то при это^м наблюдается чисто вращательные переходы. В редких условиях реализуется случай $\Delta J = 0$. Другими словами в двухатомной молекуле фактически не имеет место чисто колебательный переход, т.е. всегда реализуется комбинированный колебательно-вращательный переход. См.рис.



Используя вышерассмотренные уравнения (1) и (2) можно определить разницу энергии между уровнями $\vartheta = 1$ и $\vartheta = 0$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{J,\vartheta} &= \varepsilon_{J',\vartheta=1} - \varepsilon_{J'',\vartheta=0} = BJ'(J'+1) + \frac{1}{2}\omega_e - 2\frac{1}{4}x_e\omega_e - \\ &- \{BJ''(J''+1) = \frac{1}{2}\omega_e - \frac{1}{4}x_e\omega_e\} = \omega_0 + B(J' - J'')(J' + J'' + 1)(sm^1) \end{aligned}$$

если произвести обозначение $\omega_e(1 - 2x_e) = \omega_0$

тогда

$$\nu_{\vartheta,J} = \omega_0 + B(J' - J'')(J' + J'' + 1)$$

определим значение волнового числа ν для случаев $\Delta J = +1$; $\Delta J = -1$

1. $\Delta J = +1$, тогда $J' = J'' + 1$; $J' - J'' = 1$

отсюда
$$v_{\theta,J} = \omega_0 + 2B(J'' + 1) \quad (3)$$

2. $\Delta J = -1$,
$$v_{\theta,J} = \omega_0 - 2B(J' + 1) \quad (4)$$

Если объединить уравнения (3) и (4)

$$v_{\theta,J} = \omega_0 + 2Bm \quad (5)$$

m получает значения : $\pm 1, \pm 2 \dots$

Последнее уравнение показывает, что при ω_0 полоса не должна наблюдаться, т.к. значение m никогда не может быть равным 0, в противном случае J' или же J'' должны были бы иметь отрицательные значения, что не может быть исходя из уравнения Шредингера.

ω_0 — называется центром полосы.

Уравнение (5) фактически определяет вид колебательно-вращательного спектра. Он состоит из линий, которые эквидистантно ($2B$) расположены с двух сторон от центра полосы ω_0 . Линии с отрицательными значениями m ($\Delta J = -1$) расположены с левой стороны и они называются Р ветвями полосы (см. схему), линии с положительным значением m - R ветвями. В спектроскопии принято обозначать ветви латинскими буквами

$\Delta J = -2, -1; 0; +1; +2$

O P Q R S

В отличие от постоянной D нельзя пренебрегать постоянной ангармоничности x_e , во-первых он определяет ω_0 , во вторых снимает запрет с переходов $\Delta v = \pm 2, 3$.

III.4. Колебание многоатомных молекул

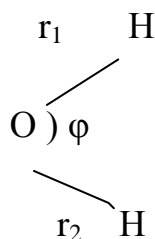
Правило 3N-6. Допустим, что многоатомная молекула состоит из N -атомов. Тогда, в системе координат x, y, z она будет иметь степень свободы, равную $3N$. Другими словами, с помощью этих координат можно описать все межатомные расстояния и углы. Допустим, молекула совершает движение как целое, без изменения конфигурации. Это поступательное движение описывается тремя из $3N$ степеней свободы, не

затрагивая остальные $3N-3$. Вращение нелинейной молекулы для своего описания также требует 3 степени свободы. Другими словами, с учетом поступательного движения молекулы как целого и ее вращения остаются $3N-6$ степеней свободы.

В этом случае единственной оставшейся формой движения в молекуле является внутреннее колебание. Если молекула является линейной, то ее вращение вокруг оси можно не учитывать и тогда линейная молекула будет иметь $3N-5$ степеней свободы. Отсюда следует, что задача о колебательных движениях молекул – это задача об относительном движении ее атомов, которое не сопровождается перемещением молекулы в пространстве и вращением ее как целого.

Сложное колебательное движение многоатомной молекулы можно рассматривать, как суперпозицию колебаний целого набора связанных осцилляторов. Для описания этого движения сначала выбирают координаты. В этом случае наиболее удобными являются, так называемые, естественные координаты – изменение длин связей и валентных углов при колебании.

Например, для молекулы H_2O :



Изменение этих координат – это есть колебательные координаты: q_1, q_2, q_3

$$q_1 = r_1 - r_{1e}$$

$$q_2 = r_2 - r_{2e}$$

$$q_3 = \varphi - \varphi_e$$

$r_{1e}, r_{2e}, \varphi_e$ - равновесные значения расстояний и угла.

Одной из основных задач в колебательной спектроскопии является выражение колебательной энергии через систему естественных координат.

Если представить, что различные колебания в молекуле не взаимодействуют друг с другом, то при этом $E_{\text{кол}}$ может быть представлена как сумма энергий $3N-6$ гармонических осцилляторов. А в действительности эти колебания взаимодействуют друг с другом, и это учитывается путем перехода от естественных координат к их линейным комбинациям.

$$Q = \sum_{\lambda=1}^p C_{i\lambda} \cdot q_{\lambda}$$

C_i - коэффициент преобразования. Q_i - нормальная координата.

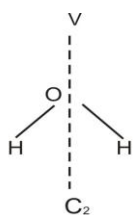
Отсюда следует, что переход от естественных координат q к нормальным координатам Q – это есть разложение сложного колебательного процесса на конечное число ρ гармонических осцилляторов. Важным свойством нормальных координат и выраженных через них нормальных колебаний является то, что при таком колебании (с частотой ν_i) колеблются все атомы с одинаковой частотой. Фазы этих колебаний также одинаковы. При этом амплитуды и направление движения отдельных атомов могут существенно различаться. Нормальные координаты иногда называют нормальными колебательными модами.

Классификация колебаний. В нециклических молекулах, состоящих из N - атомов, имеется $N-1$ связи. Поэтому $N-1$ колебания направлены вдоль связей, и они называются валентными. Остальные $2N-5$ (для линейных молекул $2N-4$) изгибают связи, и поэтому называются деформационными колебаниями.

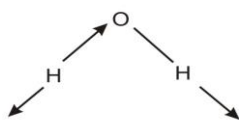
Рассмотрим конкретный пример.

Молекула АВ всегда является линейной и для нее $3N-5=3\cdot 2-5=1$ наблюдается только одно колебание, которое должно быть валентным. Следует подчеркнуть, что правило $3N-5$ ничего не говорит об ангармоничности, т.е. наблюдение обертоновых полос.

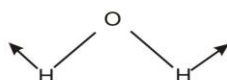
Рассмотрим молекулу АВ₂. Она может быть как линейной, так и нелинейной. Представителем такой молекулы является молекула Н₂О



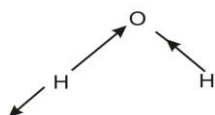
C_2 – ось второго порядка
Эта молекула должна иметь три колебания.



ν_1 валентное симметричное колебание (3651 см^{-1})



ν_2 - деформационное колебание (1590 см^{-1})



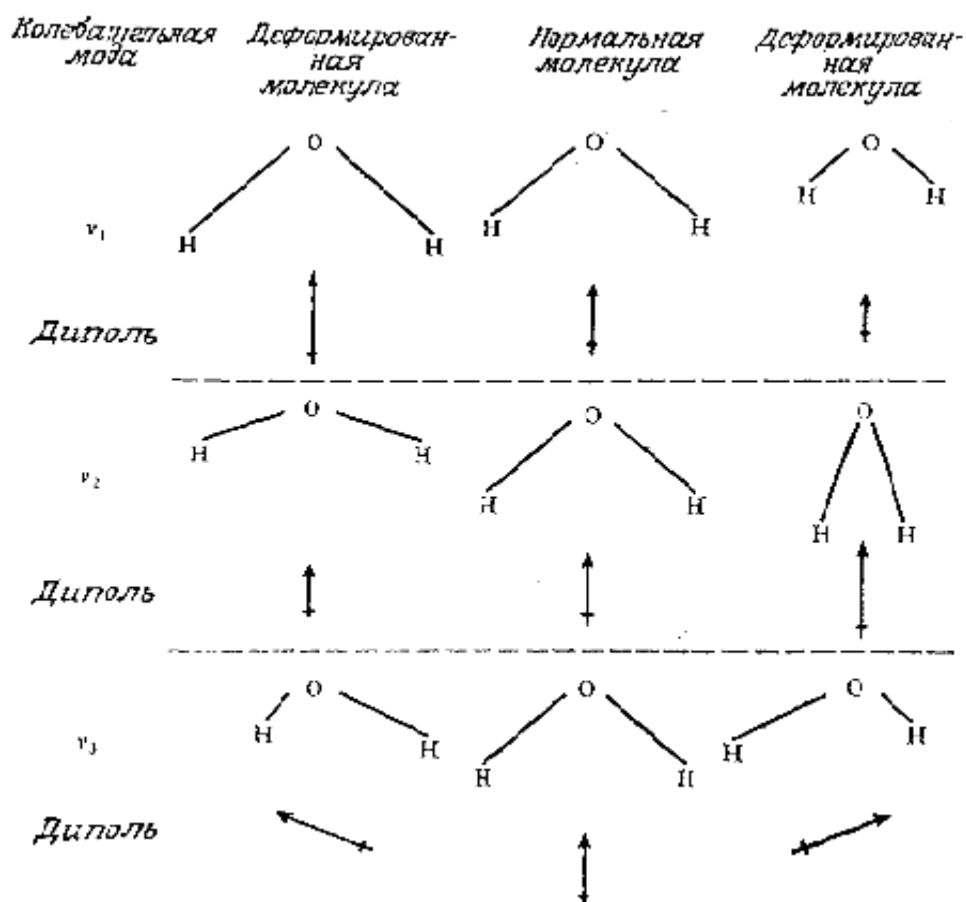
ν_3 – валентное антисимметричное колебание (3755 см^{-1})

Стрелки показывают направление движения атомов в течение полупериода.

Как видно, эти колебания могут относиться к симметричному и антисимметричному типу. Эта молекула имеет ось второго порядка. Это означает, что если повернуть молекулу на 180° , то получается идентичная позиция. Молекулярные колебания могут быть классифицированы по отношению к этой оси.

1. ν_1 колебание. Если молекулу повернем на 180° , то характер этого колебания не меняется, и поэтому оно считается симметричным.
2. ν_2 колебание. При повороте молекулы на 180° это колебание также не меняется, и поэтому считается симметричным.
3. ν_3 колебание. При повороте на 180° это колебание меняется, и поэтому оно считается антисимметричным.

Как мы уже знаем, чтобы колебание было активным в ИК области оно должно привести к изменению дипольного момента молекулы. Изменение дипольного момента может происходить как вдоль оси молекулы (параллельное колебание), так и под прямым углом к ней (перпендикулярное колебание). Сказанное рассмотрим на примере воды.



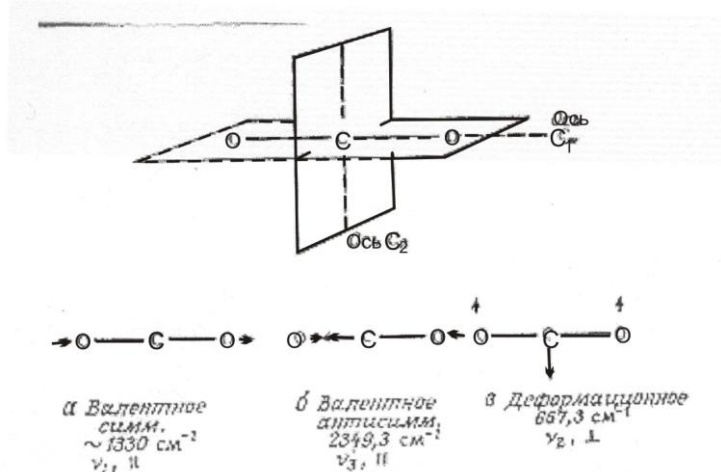
Изменения электрического дипольного момента,

Вызываемые нормальными молекулы воды.

Изменения происходят либо вдоль (\parallel), либо поперек (\perp) оси симметрии.

Обычно ν записывают в порядке уменьшения числового значения в рамке одного типа колебаний.

Рассмотрим линейную молекулу типа AB_2 (напр. CO_2). Такая молекула имеет два различных набора осей симметрии: бесконечное число осей C_2 и ось C_∞



Колебание ν_1 не приводит к появлению дипольного момента молекулы, поэтому оно, не активно в ИК области и в спектре не проявляется. По правилу $3N-5$ такие молекулы должны иметь не 3, а 4 колебания. Дело в том, что с частотой ν_2 совершаются 2 колебания:

- колебание в плоскости листа;
- колебание, в котором атомы кислорода одновременно движутся перпендикулярно плоскости листа.

Другими словами колебание ν_2 является двукратно вырожденным. Именно из-за вырожденности деформационного колебания линейная молекула имеет лишнее колебание по сравнению с нелинейной. Например, в молекуле воды колебание, в котором атомы водорода двигались бы одновременно перпендикулярно к листу представлялось бы, как вращение молекулы в целом. И только, когда молекула воды выпрямляется, это вращение переходит в колебание. Другими словами, при таком переходе молекула теряет одну степень свободы вращения и приобретает одну колебательную степень свободы.

III.5. Обертонные и комбинационные частоты

Правило $3N-6$ (для нелинейных молекул) реализуется лишь при допущении справедливости двух условий:

1. Каждое колебание является гармоничным.
2. Каждое колебание является независимым, и колебания не воздействуют друг на друга.

При нарушении этих условий становятся возможными также переходы $\Delta J = \pm 2; \pm 3 \dots$. Другими словами, в спектре кроме полосы с частотой ν могут наблюдаться также полосы поглощения с частотами $2\nu, 3\nu$. Эти полосы поглощения называются обертонами и их интенсивность существенно меньше по сравнению с интенсивностью полосы основного перехода. Кроме того, при нарушении вышеизложенных двух условий становится возможным также наблюдение составных и комбинированных полос.

Составная полоса – это сложение двух или более обертонных полос.

Комбинированными полосами могут быть $\nu_1 + \nu_2, 2\nu_1 + \nu_2, \nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ и т.д. При этом наблюдаются также разностные полосы поглощения $\nu_1 - \nu_2, \nu_1 + \nu_2 - \nu_3$. Все эти полосы имеют незначительную интенсивность. Однако, их интенсивность может существенно увеличиться за счет, так называемых, резонансных явлений. Эти явления имеют место тогда, когда 2 колебания имеют весьма близкие частоты. Такие частоты называются случайно вырожденными. Основные колебания обычно отличаются друг от друга по энергии, и поэтому редко совпадают по частоте. По этой причине резонансные явления обычно имеют место между основными и обертонными частотами. Например, в случае молекулы CO_2 резонансные явления имеют место между колебаниями $\nu_1 = 1330 \text{ см}^{-1}$ и $2\nu_2 = 667 \cdot 2 = 1334 \text{ см}^{-1}$, хотя колебание ν_1 не активно в ИК спектре. Резонансное явление касается обеих областей: ИК и КР.

Законы квантовой механики показывают, что полосы с близкими частотами могут интерферировать. В результате такой интерференции частота высокочастотной полосы повышается, а низкочастотной – понижается. По этой причине в спектре молекулы CO_2 в указанной области наблюдаются 2 полосы: 1385 и 1285 см^{-1} (среднее значение 1330). Интересным является факт, что интенсивность этих полос практически одинакова, хотя, как уже знаем, по интенсивности обертонная полоса значительно уступает основной. В данном случае интенсивность обертонной полосы увеличивается за счет уменьшения интенсивности основной полосы. Другими словами, обертонная полоса как бы забирает некую долю интенсивности основной полосы. В данном случае обе полосы представляют собой два маятника, соединенных общим стержнем.

Описанное резонансное явление называется резонансом Ферми. Однако не каждое случайное вырождение приводит к резонансу Ферми. При этом необходимо учесть молекулярную симметрию и типы вырожденных колебаний. Другими словами, для резонирующих частот, кроме энергии, должны совпасть типы колебаний. Например, для молекулы H_2O могут резонировать полосы поглощения ν_1 и $2\nu_2$, т.к. оба этих колебания являются симметричными.

III.6. Групповые колебания

Из вышеизложенного следует, что наблюдение обертоновых, комбинированных и других полос, а также наличие явлений вырождения и резонанса принципиально осложняют однозначную интерпретацию ИК спектра. В случае простых молекул эти трудности устраняются путем применения, так называемого, метода анализа нормальных колебаний. В этом методе с помощью соответствующих вычислений находят силовые постоянные и выражают точную формулу каждого колебания в нормальных координатах.

Однако, в случае сложных молекул применение метода анализа нормальных колебаний невозможно. В таких случаях отнесение основывается на том, что многие функциональные группы, в каких бы молекулах не находились, поглощают в весьма узкой области спектра. Например, группа $>\text{C}=\text{O}$ почти во всех молекулах поглощает при $\sim 1700 \text{ см}^{-1}$. Эти частоты, которые называются характеристическими, могут меняться в результате изменения масс, индукционного эффекта, а также влияния содержания присоединенных групп. К сожалению, в сложных молекулах может иметь место весьма нежелательное явление – взаимное перекрывание полос поглощения отдельных функциональных групп. При этом для отнесения полос применяются специфические способы. Например, способ изотопного замещения и т.д.


Приближение о групповых колебаниях является ограниченным. Дело в том, что это приближение допускает, что колебание взятой группы не зависит от окружения, а вместе с тем, как это известно, при нормальных колебаниях должно происходить синхронное гармоничное колебание всех ядер молекулы. Понятие о групповых колебаниях в основном базируется на представлениях, связанных с природой связи и массами колеблющихся атомов. Дело в том, что при колебании таких легких атомов как водород, тяжелые атомы подвергаются весьма небольшому смещению, и поэтому центр тяжести сохраняется. По этой причине функциональные группировки, содержащие легкий атом протона ($\text{C}-\text{H}$, $\text{N}-\text{H}$, $\text{O}-\text{H}$) имеют характерные частоты. Из-за незначительной массы

водорода эти полосы наблюдаются в высокочастотной области спектра и мало перекрываются. Если имеющиеся в молекуле связи имеют приблизительно одинаковую силовую постоянную, то в колебании участвует вся молекула. Такое одновременное колебание нескольких групп называется взаимодействием групповых колебаний. При этом их частоты должны быть близкими и наблюдаемые полосы не могут считаться комбинированными.

III.7. Применение инфракрасной спектроскопии

Вышеизложенные нормальные колебания можно разделить на две группы:

1. скелетные колебания. Эти колебания затрагивают все атомы в одинаковой степени.
2. характеристичные колебания – колебания функциональных групп, которые затрагивают лишь небольшую часть атомов в молекуле.

Скелетные колебания в основном наблюдаются в областях $1200 - 1700 \text{ см}^{-1}$ и характеризуют форму C–C цепи: C–C–C–C,  и т.д.

О присутствии этих цепей в молекуле судят не по одной полосе, а по совокупности нескольких полос поглощения. Вид этих полос весьма чувствителен к типу заместителя. Например, ИК спектры поглощения орто-, мета- и параксилолов существенно отличаются друг от друга. Эта область называется областью «отпечатки пальцев». Например, в органическом синтезе по ИК спектрам поглощения в данной области можно судить, получен ли при синтезе данный продукт или нет. В отличие от скелетных частот, частоты характеристических групп мало зависят от присутствия других группировок в окружении. В зависимости от массы колеблющихся атомов, а также силовой постоянной эти частоты могут наблюдаться ниже или выше скелетных частот. Например; C–H, N–H, O–H выше, а C–Cl, C–Br, Me–Me ниже. Рассмотрим пример использования характеристических частот для установления строения молекул.

Например, для тиоуксусной кислоты могут быть реализованы следующие структуры:



В ИК спектрах этой молекулы наблюдаются полосы $1730 (>\text{C}=\text{O})$ и $2600 (-\text{SH}) \text{ см}^{-1}$. Кроме того, в спектре отсутствует полоса поглощения при 1100 см^{-1} , которая характерна для $>\text{C}=\text{S}$. Из изложенного следует, что в данном случае реализуется вторая структура. Сдвиг характеристической частоты может

IV. МЕТОДЫ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

IV.1. Теоретические основы метода

Согласно квантовой теории, пучок света – это поток частиц (фотоны) с частотой ν_0 и с энергией $E = h\nu_0$. При столкновении с молекулой фотоны рассеиваются (см. рисунок).

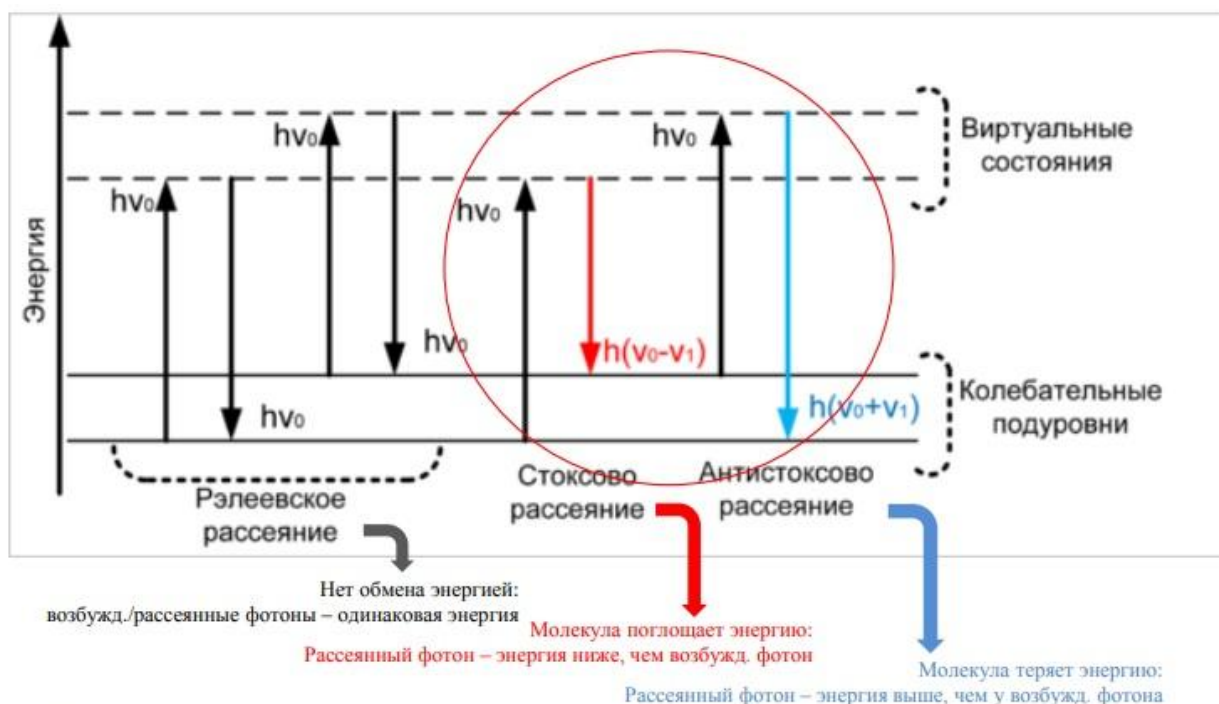


Рисунок. Эластичное (релеевское) и комбинационное (рамановское) рассеяние света

Если это столкновение упругое, то фотон, не изменяя своей энергии, отклоняется от направления движения. Если в соответствующем приборе приемник будет помещаться под прямым углом, то он будет регистрировать сигнал с частотой ν_0 . Однако, фотон может обмениваться с молекулой энергией и такое рассеяние называется неупругим или рамановским. Молекула при этом может приобрести или же потерять часть своей энергии. Однако выигрыш или же потеря энергии должны строго соответствовать некоторому значению ΔE – это есть разница между колебательными или же вращательными уровнями молекулы.

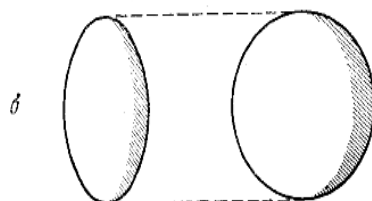
Если при столкновении молекула приобретает энергию, то после столкновения частота фотона, как это показано на рисунке, становится равной $(\nu_0 - \nu_1)$,

а значение приобретенной при этом молекулой энергии - $h(\nu_0 - \nu_1)$.

В результате такого взаимодействия вещества с фотоном энергия последнего становится $h\nu - \Delta E$ и этот сигнал называется стоксовским сигналом. Если же молекула теряет часть своей энергии, то фотон после столкновения имеет частоту $(\nu_0 + \nu_1)$, а его энергия - $h(\nu_0 + \nu_1)$, или $h\nu + \Delta E$. Этот сигнал называется антистоксовским сигналом. На представленном выше рисунке частота ν_1 соответствует колебательному переходу в молекуле. Обычно $J_{\text{ст}} > J_{\text{ант}}$. Это обусловлено с тем, что населенность основного уровня, с которого реализуется стоксовский переход существенно больше по сравнению с возбужденными уровнями. Естественно, что по указанной причине вероятность перехода (вследствие чего и интенсивность соответствующей частоты) с основного уровня будет выше.

Интенсивности стоксовой и антистоксовой линий весьма малы по сравнению с ν_0 , и поэтому, их регистрация требует применения весьма чувствительных приборов. Классическая теория явления комбинационного рассеяния основана на поляризуемости молекулы. Дело в том, что если молекулу поместить в постоянное электрическое поле, то ее ядро и электроны будут смещаться в противоположные стороны и таким образом в молекуле появляется индуцированный дипольный момент $\mu = \alpha E$ (1).

α – поляризуемость; E – напряженность эл. поля.



Вид молекулы водорода и ее эллипсоида поляризуемости в двух взаимно перпендикулярных направлениях.

В данном случае поляризуемость является анизотропной. Дело в том, что образующие связь электроны легче смещаются в поле, направленном вдоль оси

молекулы, чем в поперечном поле. Поляризуемость весьма удобно показать с помощью эллипсоида поляризуемости (трехмерная поверхность).

В случае большей поляризуемости ось эллипсоида наименьшая и наоборот. Поляризуемость двухатомной молекулы во всех направлениях поперек одинаково. Сочетание эллипсоида в этих направлениях – круг. В этом случае данная трехмерная поверхность напоминает мандарин. По этой причине такие молекулы как $C=O$, $H-Cl$, $HC\equiv CH$, $O=C=O$ имеют одинаковую форму эллипсоида поверхности. Они отличаются друг от друга по величине малой и большой оси. Допустим, такая молекула оказывается в поле с частотой $E = E_o \sin 2\pi\nu t$ (2). Поэтому индуцированный в этой молекуле диполь также будет осциллировать с частотой ν , т.е. $\mu = \alpha E = \alpha E_o \sin 2\pi\nu t$ (3). Эта частота называется релеевской. Если в этой молекуле имеются дополнительные движения (внутренние колебания или вращение молекулы в целом), то они оказывают периодическое влияние на движение. Другими словами, индуцированный диполь дополнительно будет испытывать колебательную и вращательную осцилляцию. При этом влияние колебания $\nu_{кол}$ на поляризуемость будет выражаться следующей формулой

$$\alpha = \alpha_o + \beta \sin 2\pi\nu_{кол} \cdot t \quad (4)$$

α_o - равновесная поляризуемость, т.е. эта поляризуемость без учета внутреннего колебания и вращения молекулы в целом.

Тогда:
$$\mu = \alpha E = E_o (\alpha_o + \beta \sin 2\pi\nu_{кол} \cdot t) \sin 2\pi\nu t \quad (5)$$

В этом случае константа α характеризует скорость изменения β при колебании. Из области тригонометрии известно, что:

$$\sin A \cdot \sin B = \frac{1}{2} [\cos(A - B) + \cos(A + B)]$$

Если учесть эту зависимость в последнем уравнении, то получим:

$$\mu = \alpha_o E_o \sin 2\pi\nu t + \frac{1}{2} \beta E_o [\cos 2\pi(\nu - \nu_{кол})t - \cos 2\pi(\nu + \nu_{кол})t] \quad (6)$$

Отсюда следует, что у осциллирующего диполя наряду с возбуждающей частотой ν появляются частоты $\nu \pm \nu_{кол}$. То же самое справедливо для процесса вращения. Если колебание не влияет на поляризуемость, то при этом $\beta = 0$ и индуцированный диполь осциллирует только с частотой ν . Отсюда можно сделать вывод, что для проявления комбинационного рассеяния процессы колебания и вращения должны вызвать изменения какой-нибудь составляющей α . Другими словами, они должны вызвать изменение, как величины, так и направления осей эллипсоидов поляризуемости (в ИК спектре они должны вызвать изменение дипольного момента).

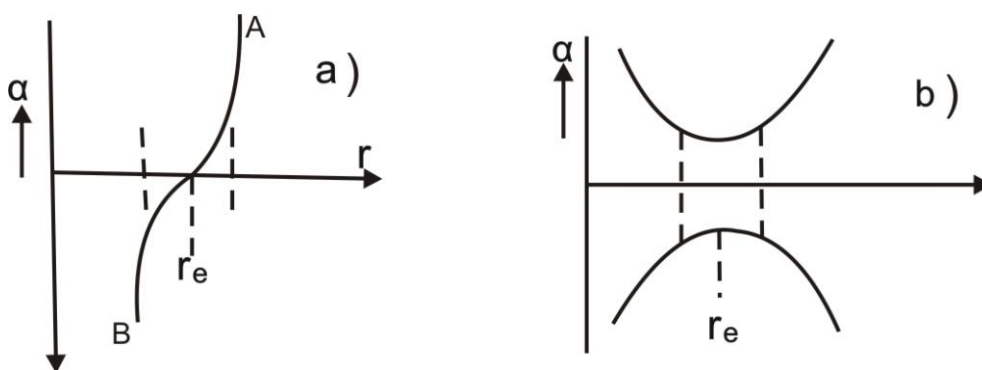
IV.2. Активность колебаний комбинационного рассеивания

Если молекула имеет низкую симметрию или вообще её не имеет, то все её колебания являются активными в комбинационном рассеивании. Если же молекула имеет симметрию, то ответить на этот вопрос трудно

Для примера рассмотрим спектр молекулы воды. Анализ изменения соответствующих эллипсоидов поляризуемости при колебаниях ν_1 , ν_2 и ν_3 показывает, что все 3 колебания являются активными в комбинационном рассеивании.

Рассмотрим линейную молекулу CO_2 .

Подобный анализ для этой молекулы также указывает на то, что все её нормальные колебания должны быть активными в комбинационном рассеивании. Однако, в снятом КР спектре этой молекулы наблюдается только полоса поглощения ν_1 -колебания. Другими словами, несмотря на то, что ν_2 и ν_3 колебания также вызывают изменения эллипсоидов поляризуемости, они не проявляются в спектрах. В таких случаях применяется следующий математический анализ: если изменение поляризуемости молекулы при колебательном движении в равновесном положении нормального колебания отлично от 0, то такое колебание является активным в КР. Другими словами $(\partial\alpha/dr)_r \neq 0$.



r - расстояние между ядрами

Применим эти рисунки к колебаниям CO_2 .

На рис. а) точка А соответствует растягиванию, а точка В - сжатию. Этот рисунок наблюдается при колебании ν_1 и как видно около равновесного положения (точка r_e) изменение $\alpha \neq 0$ и поэтому ν_1 является активным в КР. Для ν_2 и ν_3 колебаний наблюдается рисунок б), на котором изменение α около равновесного положения равно 0. В общем случае, у молекул, имеющих центр симметрии нет таких колебаний, которые были бы активными как в ИК, так и в КР области (принцип исключения). Этот принцип является весьма важным при определении структур методами колебательной спектроскопии. Дело в

том, что при низком разрешении прибора некоторые полосы поглощения могут не наблюдаться в спектре КР из-за низкой интенсивности и это не означает, что они являются не активными в КР.

Поляризованные и деполаризованные линии КР.

Если выбрать направление падающего излучения за ось Y , то рассеянный свет наблюдается под прямыми углами, например, вдоль оси X . С помощью анализатора рассеянный свет можно разложить на два поляризованных компонента: один в направлении Y , а другой в направлении Z . Для стоксовской линии величина $\rho = \frac{J_{y^{(//)}}}{J_{z^{(\perp)}}}$ называется степенью деполаризации.

Линии, для которых $\rho = \frac{6}{7}$ называются деполаризованными и соответствуют колебаниям, которые не являются полно-симметричными.

Линии, для которых $0 < \rho < \frac{6}{7}$ называются поляризованными и они соответствуют полно-симметричным колебаниям молекулы.

IV.4. Применение методов колебательной спектроскопии в структурных исследованиях

В качестве примеров выберем молекулы CO_2 , N_2O , SO_2 , NO_3 , ClO_3 .

Начнем с молекулы типа AB_2 . При этом прежде должны решить следующие вопросы:

1. Она линейная или нет?
2. Она симметрична (В-А-В) или ассиметрична (В-В-А);

Для CO_2 и N_2O наблюдаются ИК-спектры с РР-контуром. Отсюда: обе молекулы линейны.

Как нам известно из принципа исключения: если молекула имеет центр симметрии, то колебания, активные в КР неактивны в ИК и наоборот. Если нет центра симметрии, то некоторые колебания могут быть активными в обоих типах спектров одновременно. Согласно этому принципу: CO_2 - имеет центр симметрии, $N_2O(N-N-O)$ - не имеет. (В случае N_2O некоторые полосы наблюдаются как в КР, так и в ИК).

Другой пример: ИК и КР спектры SO_2 .

Волновое число cm^{-1}	ИК	КР
519	Полоса типа	поляризована
1151	Полоса типа	поляризована
1361	Полоса \perp типа	деполяризована

Выводы по спектрам:

1. Все три полосы активны как в ИК, так и в КР. Отсюда: у этой молекулы нет центра симметрии.

2. В ИКС все три полосы имеют вращательную структуру, но не имеют РР-контур (как у оси CO_2). Отсюда: молекула не линейная.

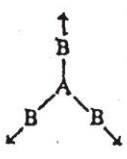
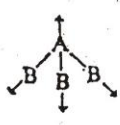
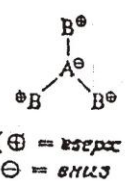
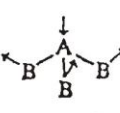
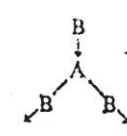
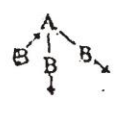
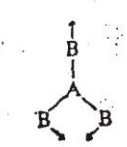

Общий вывод: молекула SO_2 имеет изогнутую конфигурацию

Молекула типа AB_3 . В этом случае по правилу $3N-6$ должны наблюдаться $3 \cdot 4 - 6 = 6$ колебаний. Если молекула симметрична, из-за вырождения число полос будет меньше. Если молекула AB_3 является симметрично плоской или тетраэдрической, то одно из валентных и одно из деформационных колебаний будут дважды вырожденными и таким образом в спектре будут наблюдаться только четыре полосы нормальных колебаний (см. таблицу 1).

Обе структуры представляют собой симметричный волчок с главной осью симметрии C_3 . Эта ось проходит через А и она перпендикулярна плоскости B_3 . Симметричные колебания являются параллельными и поляризованными в КР. Антисимметричные - перпендикулярными и деполаризованными.

В тетраэдрической молекуле AB_3 все колебания приводят к изменению как дипольного момента, так и поляризуемости, т.е. все они активны как в ИК, так и в КР.

Таблица 1. Активности колебаний плоской и тетраэдрической молекул

Симметричная плоская	Активность в КР- и ИК-спектрах	Тип колебания	Тетраэдрическая	Активность в КР- и ИК-спектрах
	КР: активно (поляриз.), сильное; ИК: неактивно	ν_1 Симметричное валентное		КР: активно (поляриз.), сильное; ИК: активно
 (\oplus = вверх \ominus = вниз)	КР: неактивно; ИК: активно	ν_2 Симметричное неплоское деформационное		КР: активно (поляриз.), сильное; ИК: активно
	КР: активно (деполяриз.), слабое; ИК: активно \perp	ν_3 Антисимметричное валентное		КР: активно (деполяриз.), слабое; ИК: активно \perp
	КР: активно (деполяриз.), слабое; ИК: активно \perp	ν_4 Антисимметричное деформационное		КР: активно (деполяриз.), слабое; ИК: активно \perp

В случае плоской молекулы AB_3 симметричное валентное колебание не приводит к изменению дипольного момента и поэтому оно не активно в ИК. Симметричное деформационное колебание этой молекулы не приводит к изменению поляризуемости и поэтому оно не активно в КР.

Таким образом:

Плоская AB_3 :

- 1) ν_1 активно только в КР
- 2) ν_2 активно только в ИК
- 3) ν_3 и ν_4 активны как в ИК, так и в КР

Тетраэдрическая AB_4 : 1) Все четыре колебания активны как в ИК, так и в КР

Несимметричная AB_3 :

- 1) В спектрах могут наблюдаться более четырех полос поглощения.

С изложенной точки зрения рассмотрим спектры NO_3^- и ClO_3^- (таблица 2).

Таблица 2 ИК-КР – спектры ионов NO_3^- и ClO_3^-

Нитрат ион NO_3^-		Хлорат ион ClO_3^-			
Волновые числа, см^{-1}		Идентификация полос	Волновые числа, см^{-1}		Идентификация полос
КР	ИК				
690	680 \perp	ν_4	450(депол)	434 \perp	ν_4
--	830 \parallel	ν_2	610(пол)	624 \parallel	ν_2
1049	--	ν_1	940(депол)	950 \perp	ν_3
1355	1350 \perp	ν_3	982(пол)	994 \parallel	ν_1

Вывод: Нитрат ион-плоской, хлорат ион-тетраэдрический.

Интерпретация полос поглощения для нитрат ионов: 1049 см^{-1} активна только в КР, значит она принадлежит ν_1 . Полоса при 830 см^{-1} наблюдается только в ИК, значит она принадлежит ν_2 .

Известно, что частоты валентных колебаний больше, чем деформационных.

Отсюда:

1350 см^{-1} принадлежит ν_3

$680 \text{ см}^{-1} - \nu_4$

Аналогичным образом можно интерпретировать спектр ClO_3^- .

V. СПЕКТРОСКОПИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В МОЛЕКУЛАХ

V.1. Электронные спектры молекул: двухатомные молекулы

По приближению Борна-Опенгеймера:

$$E_{\text{полн}} = E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вр}} \quad (1)$$

$$\Delta E = \Delta E_{\text{эл}} + \Delta E_{\text{кол}} + \Delta E_{\text{вр}} \quad (2)$$

Как нам уже известно, чтобы молекула была активной во вращательной спектроскопии она должна иметь дипольный момент, а для активности молекулы в колебательной спектроскопии изменение ее дипольного момента должно отличаться от нуля. В отличие от колебательных и вращательных спектров, электронные спектры наблюдаются для всех молекул. Дело в том, что любое перераспределение электронов приводит к появлению или же изменению дипольного момента. Например, электронные спектры могут наблюдаться для таких молекул как H_2 и N_2 , хотя они являются неактивными в микроволновой и колебательной спектроскопии.

Колебательная структура электронных спектров

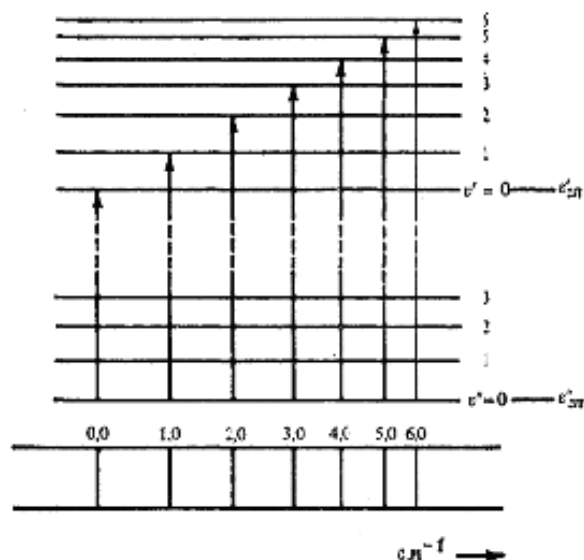
Если пренебречь вращательной энергией: $E_{\text{полн}} = E_{\text{кол}} + E_{\text{эл}} \quad (3)$

или как нам уже известно:

$$E_{\text{полн}} = E_{\text{эл}} + \left(\mathcal{J} + \frac{1}{2} \right) \omega_e - x_e \left(\mathcal{J} + \frac{1}{2} \right)^2 \omega_e \quad (4) \quad \mathcal{J} = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (5)$$

При электронных переходах нет никакого запрета на переходы $\mathcal{J}'' \rightarrow \mathcal{J}'$.

Если рассматривать переходы только из основного электронного состояния т.е, $\mathcal{J}'' = 0$, то при этом электронный спектр упростится.



«Грубая» колебательная структура полосы поглощения при электронном переходе между основным ($v'' = 0$) и возбужденным состояниями.

Такой набор линий называется полосой (при низком разрешении прибора каждая из этих линий будет называться широкой или размытой) или же \mathcal{Q}' -прогрессией (при переходе от линии к линии \mathcal{Q}' изменяется на единицу). Из-за ангармоничности с ростом частоты эти полосы сближаются.

V.2. Интенсивность электронно-колебательных спектров Принцип Франка Кондона

Опыт показывает, что в электронных спектрах колебательные полосы имеют различную интенсивность. В одних случаях интенсивным является 0,0 переход, в других – 2,0 и т.д.

Эти явления хорошо объясняются принципом Франка-Кондона: электронный переход происходит настолько быстро, что за время перехода колеблющаяся молекула не успевает заметно изменить свое межъядерное расстояние. Другими словами, принцип Франка-Кондона отвечает на вопрос, в какую область потенциальной кривой возбужденного состояния с наибольшей вероятностью попадает молекула при ее оптическом возбуждении если задан для исходного перехода колебательный уровень основного электронного состояния. В отличие от атома, молекула состоит из двух подсистем. Эти системы отличаются друг от друга по скорости движения.

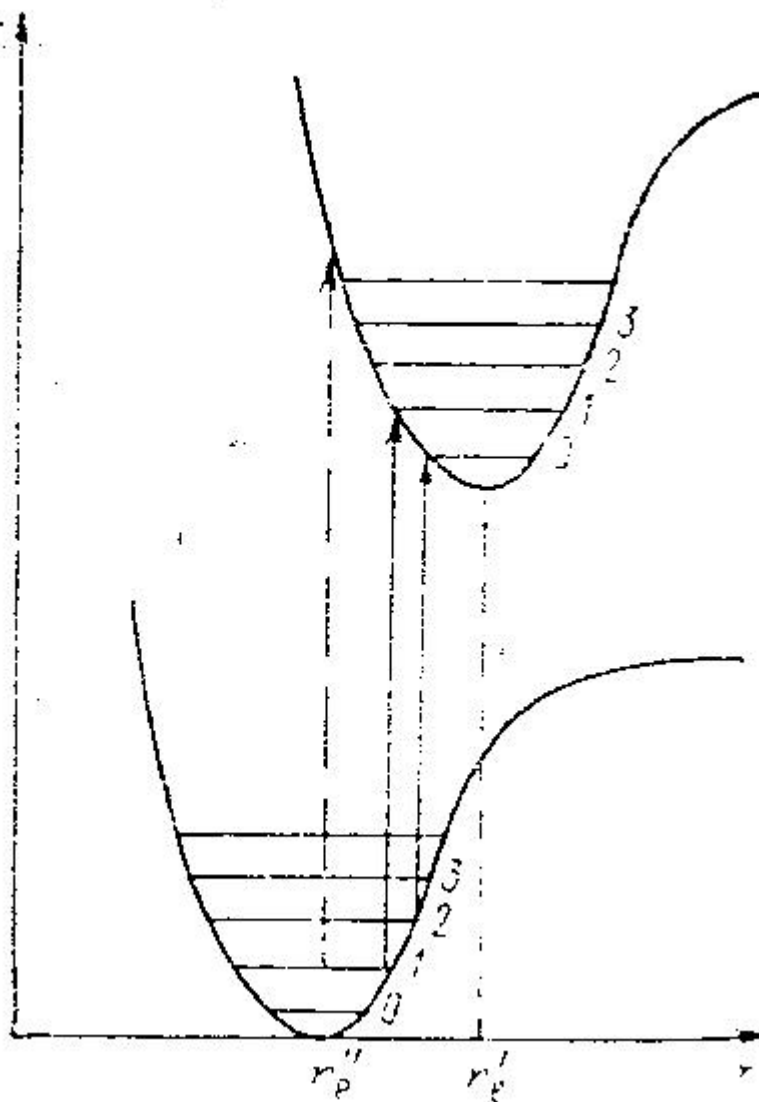
1. быстрая система – совокупность электронов.

2. медленная подсистема – совокупность ядер.

При взаимодействии со светом, естественно, что быстрая подсистема изменяется быстро (частота колебаний 10^{14} - 10^{15} сек⁻¹, период колебаний 10^{-14} - 10^{-15} сек). Для медленной подсистемы частота колебаний: 10^{12} - 10^{13} сек⁻¹, период колебаний 10^{-12} - 10^{-13} сек. Отсюда следует, что в процессе электронно-колебательных переходов молекула оказывается в возбужденном электронном состоянии при том же значении межядерного расстояния.

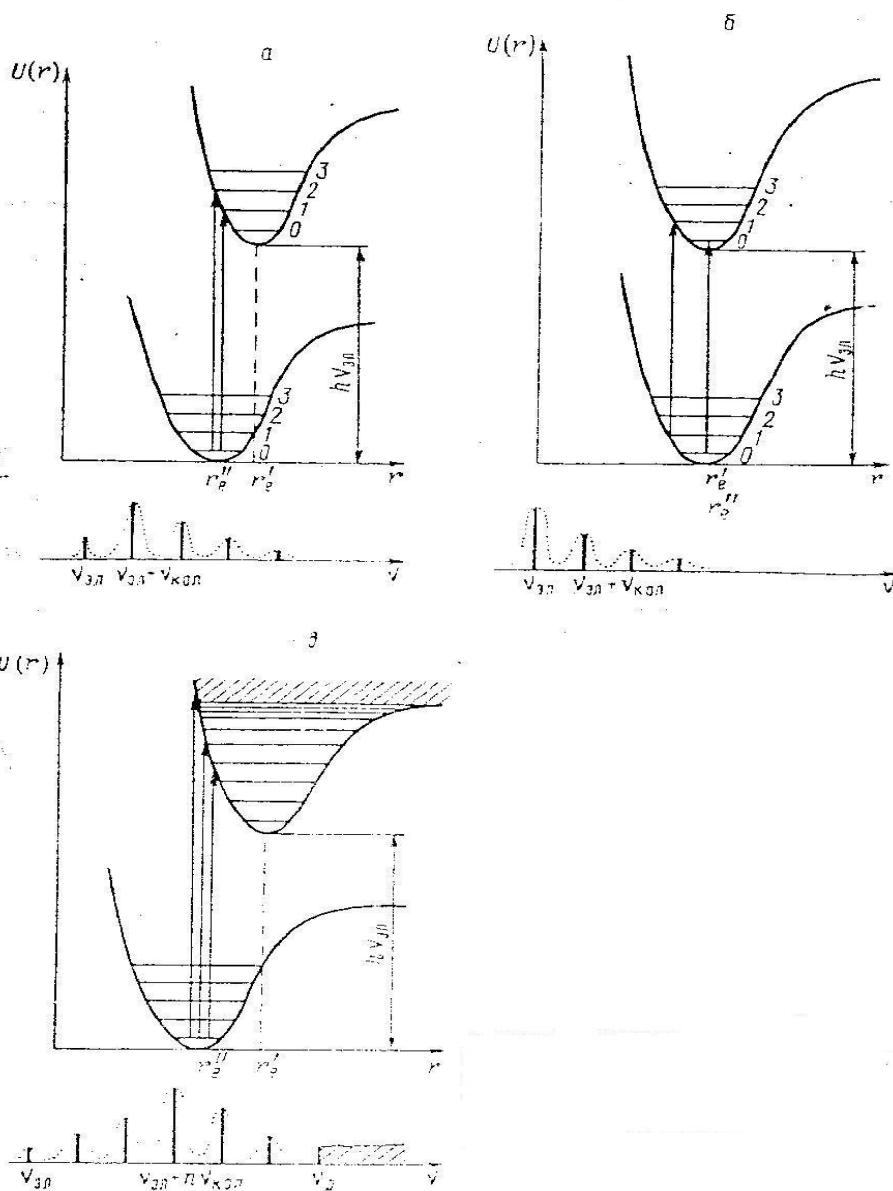
Из сказанного следует, что квантовые переходы между различными электронными уровнями преимущественно показываются вертикальными стрелками. Эти стрелки отвечают условию неизменности \mathbf{r} при переходе. При колебательном движении ядра проводят наибольшее время в областях близких к потенциальной кривой. Дело в том, что именно в этих областях происходит изменение направления движения, и поэтому в них скорость ядра весьма мала.

Отсюда следует, что наиболее вероятными являются именно те переходы, которые начинаются в указанных областях (сплошные стрелки на рисунке). Исключение составляют лишь линии, которые соответствуют переходам с невозбужденного состояния, где ядро в основном находится не близко к потенциальной кривой, а в точке r_e'' , и поэтому представленный на рисунке пунктирной стрелкой переход мало вероятен.



Электронно-колебательные переходы при учете принципа Франка-Кондона для внутримолекулярных процессов.

На основе принципа Франка-Кондона рассмотрим 3 типичных электронных перехода.



Схематическое изображение
 Электронно-колебательных переходов
 и спектров для различных случаев
 изменения равновесного межъядерного
 расстояния при оптическом возбуждении.

$$a - r_e' > r_e''; \quad б - r_e' \approx r_e''; \quad в - r_e' \ll r_e''$$

а) когда $r_e'' < r_e'$. В этом случае электронный переход должен сопровождаться увеличением запаса колебательной энергии, т.е. будут иметь место существенной вероятности переходы $\mathcal{G} = 0 \rightarrow v = 1, 2, \dots$

б) В редких случаях: $r_e'' \approx r_e'$. При этом наиболее вероятными являются переходы $\mathcal{G}'' = 0 \rightarrow \mathcal{G}' = 0$. Другими словами электронный переход не сопровождается изменением запаса колебательной энергии.

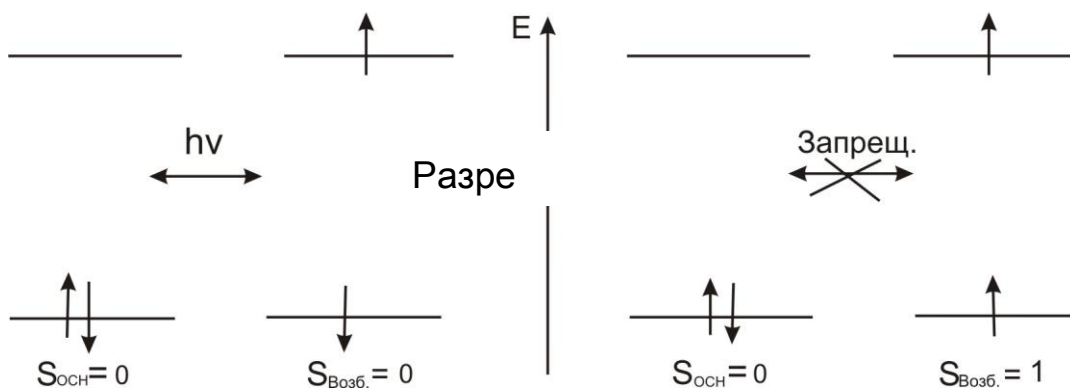
3) $r_e' \gg r_e''$ (например, молекулы галогенов).

При этом вероятны переходы: $\mathcal{G}'' = 0 \rightarrow \mathcal{G}' = n$

V.3. Электронные спектры молекул: многоатомные молекулы

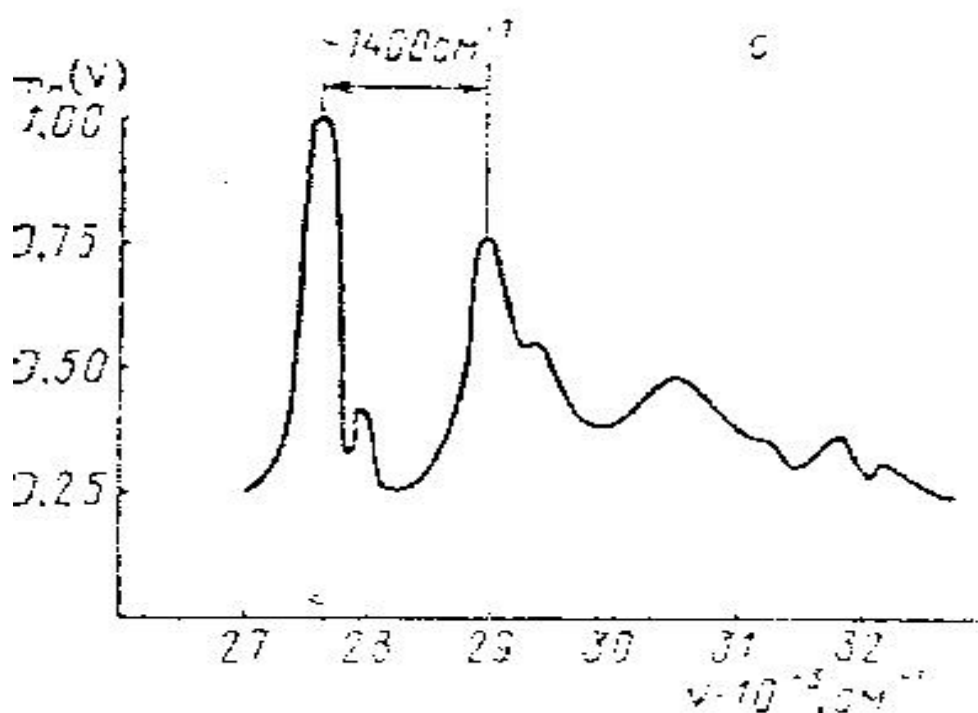
Из-за большого числа колебательной степени свободы ($3N-6$) теоретическое рассмотрение электронно-колебательных спектров таких молекул принципиально трудно. При этом зависимость $U = f(r)$ не является плоской кривой, а представляет собой сложную потенциальную поверхность в многомерном пространстве $3N-6$ измерений. Общие закономерности для двухатомных молекул справедливы и в случае многоатомных молекул. Это, в частности, касается свойства симметрии электронно-волновых функций.

Например, свойства электронно-волновых функций таких линейных молекул, как CO_2 , C_2H_2 являются такими же как двухатомных молекул состоящих из одинаковых атомов. С другой стороны, свойства симметрии линейных несимметричных многоатомных молекул (например, HCN , N_2O) подобны свойствам многоатомных молекул типа HCl , CO , которые не имеют центр симметрии. Электронные переходы в многоатомных молекулах подчиняются общему правилу отбора. Например, переходы между уровнями различной мультиплетности запрещены (например, между синглетными и триплетными уровнями) (рис.).



По правилу отбора Вигнера переориентация спина электрона при квантовых переходах мало вероятна. Однако в некоторых случаях в результате спин-орбитального взаимодействия это правило нарушается. В сложных многоатомных молекулах принцип Франка-Кондона имеет другую формулировку. На основе этого принципа можно показать, что если равновесные конфигурации молекулы одинаковы в основном и возбужденном электронных состояниях, то при данном переходе могут возбуждаться только симметричные колебания, и это упрощает вид электронно-колебательного спектра.

Для примера рассмотрим спектр антрацена. Колебательная структура его электронного спектра определяется в основном одной колебательной степенью свободы с частотой около 1400 см^{-1} , хотя общее число нормальных колебаний достигает нескольких десятков.



Длинноволновые электронно-колебательные полосы. Поглощения антрацена

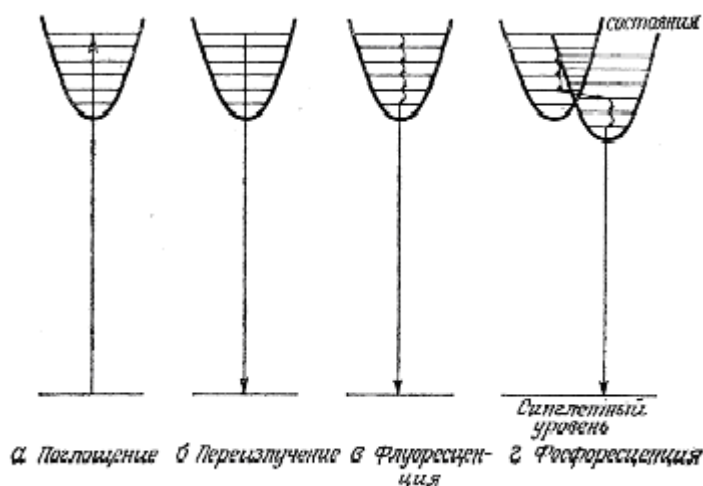
На форму электронно-колебательного спектра оказывает существенное влияние взаимодействие между нормальными колебаниями. Дело в том, что если возбуждается только одна колебательная степень свободы, то за более или менее короткое время она перераспределяется между другими нормальными колебаниями. В результате сокращается время существования

соответствующих состояний. Это в свою очередь приводит к расширению электронно-колебательных спектров и уровней. Данное явление характерно для молекул низкой симметрии. В зависимости от степени связи между нормальными колебаниями, а также между электронными и колебательными движениями, молекулы разделяются на простые, полусложные и сложные. Для молекул первого типа характерны квазилинейные спектры. Для молекул второго типа характерны структурные спектры (вышеприведенный спектр антрацена). Для молекул третьего типа наблюдаются бесструктурные спектры с различными полосами поглощения.

V.4.Люминесценция. Флуоресценция. Фосфоресценция Стимулированное излучение

Когда молекула в результате поглощения переходит в возбужденное состояние, у нее появляется несколько возможностей потерять энергию возбуждения. (рисунок)

1. Диссоциация. Возбужденная молекула распадается на два фрагмента.
2. Переизлучение. Этот процесс является обратным поглощению. Излученный в данном случае свет по спектральному составу идентичен поглощенному.



Пути диссипации электронно-возбужденной молекулы

3. Флуоресценция. Находящаяся на возбужденном колебательном уровне молекула может потерять энергии в результате межмолекулярных столкновений.

Колебательная энергия переходит в кинетическую, и это может привести к нагреву образца. Этот переход называется «безизлучательным». Когда молекула доходит до нижнего колебательного состояния возбужденного электронного уровня ($v' = 0$), то она может излучательно перейти в основное состояние. Это излучение называется флуоресценцией. И она обычно имеет меньшую частоту, чем поглощенный свет. Время между поглощением и возвращением в основное состояние $\sim 10^{-8}$ сек.

3. Фосфоресценция. Это явление имеет место в тех случаях, когда два возбужденных состояния с различными полными спинами сравнимы по энергии.

Допустим, основное и одно из возбужденных состояний являются синглетными ($S=0$), а соседнее возбужденное состояние - триплетным ($S=1$). По соответствующим правилам переходы между синглетным и триплетным состояниями запрещены (правило $\Delta S=0$). Однако этот запрет снимается, если переход между этими состояниями осуществляется в результате столкновений между частицами, т.е. безизлучательным. Такой переход может происходить только вблизи пересечения соответствующих потенциальных кривых. Если в триплетном состоянии молекула рассеет часть своей энергии, то она уже не может возвращаться в возбужденное синглетное состояние. При этом она постепенно достигает $v^1=0$, уровень триплетного состояния. Дело в том, что отсюда переход молекулы в основное состояние спектроскопически запрещен. Однако, этот переход может происходить, хотя гораздо медленнее, чем разрешенный переход. Поэтому флуоресцентные материалы могут продолжать излучение в течение даже нескольких часов после поглощения. Естественно, что частота фосфоресценции меньше, чем поглощаемая частота.

Нельзя путать флуоресценцию и фосфоресценцию с комбинационным рассеиванием:

1. При флуоресценции и фосфоресценции молекула должна переходить в возбужденное электронное состояние, в комбинационном рассеивании молекула остается в основном электронном состоянии.

2. Энергия квантов, возбуждающих флуоресценцию и фосфоресценцию должна быть точно равна разности энергий между электронными состояниями. Возбуждающее излучение при комбинационном рассеивании может быть любой частоты, кроме той, которая вызывает электронные переходы. В последнем случае произойдет поглощение, а не рассеивание.

Главной отличительной чертой комбинационного рассеивания является то, что исчезновение кванта падающего излучения и рождение кванта другой частоты, происходит одновременно.

В общем случае свечение молекул в УФ и видимой областях называется люминесценцией. Она может возникать в результате разнообразных процессов: оптическое возбуждение (фотолюминесценция), химическая реакция (хемилю-минесценция), трения (триболлюминесценция) (электролюминесценция). В спектроскопии изучается фотолюминесценция.

V.5.Электронные спектры неорганических и координационных соединений

Растворы элементов первых периодов системы Д.И.Менделеева не поглощают в видимой области спектра (за исключением некоторых анионов). Все их «аква» комплексы бесцветны.

Растворы некоторых ионов имеют характерные окраски (например: CrO_4^{2-} ; MnO_4^-). Окраска ионов переходных металлов обусловлена заполнением d -орбиталей. Если d -орбиталь полностью заполнен, то ион бесцветный (Zn^{2+} , Cd^{2+}), то же самое наблюдается для ионов с пустым d -орбиталем (Ti^{4+}). Ионы элементов с незаполненными d -орбиталями имеют характерные окраски (Co^{2+} , Ni^{2+}). Это явление объясняется теорией поля лиганда или теорией кристаллического поля: под действием поля лиганда d -электронные уровни расщепляются, в результате снимается вырождения. Например: в ионе Cu^{2+} в исходном состоянии d -орбиталь является пятикратно вырожденным (имеются не отличающиеся друг от друга по энергии 5 электронов). Под действием лиганда, d -орбиталь может расщепляться по разному. Образовавшиеся при этом координационные соединения будут отличаться друг от друга по количеству полос в спектре. Отсюда выходит, что по количеству полос в спектре можно сделать заключение о строении координационного соединения. Другой пример: I_2 является акцептором электронов и может образовывать комплексы с переносом заряда. Основываясь на этом спектрофотометрическим методом можно определить энтальпии ассоциации системы донор-йод. В результате получается ценная информация о донорных свойствах молекул различных типов.

Спектры f -элементов характеризуются высокой индивидуальностью, что связано с электронной конфигурацией отдельных элементов.

V.5. Применение спектроскопии электронных переходов в химии

В электронных спектрах жидких и твердых тел вращательная, а иногда и колебательная тонкие структуры не проявляются. Но, несмотря на это, положение и интенсивность широких полос электронных переходов являются характеристикой для данной молекулярной группы.

Спектральный диапазон, соответствующий электронным переходам, подразделяют на три области:

1. видимая: 400-750 нм ($4000 \div 75000 \text{ \AA}^0$ или $25000-13300 \text{ см}^{-1}$)
2. ближняя УФ: 200-400 нм ($2000-4000 \text{ \AA}^0$ или $50000-25000 \text{ см}^{-1}$)
3. далекая (вакуумная) УФ: короче 200 нм (короче 2000 \AA^0 или выше 5000 см^{-1}). В этой области сильно поглощает атмосферный кислород, поэтому спектры можно получить только в условиях вакуума.

Интенсивность полос поглощения определяется законом БЛБ.

$$\varepsilon = \frac{1}{c \cdot \ell} \lg \frac{J_0}{J}$$

ε - молярный коэффициент экстинкции

c - концентрация: $\text{мол} \cdot \text{л}^{-1}$

ℓ - длина кюветы: см

J_0 - интенсивность излучения с длиной λ_{max}

J - интенсивность излучения, прошедшего через образец.

В подавляющем большинстве случаев электроны могут быть отнесены к одному из трех следующих типов: σ - электроны, π - электроны и n - электроны (несвязывающие электроны).

Одиарные связи образуются только σ - электронами.

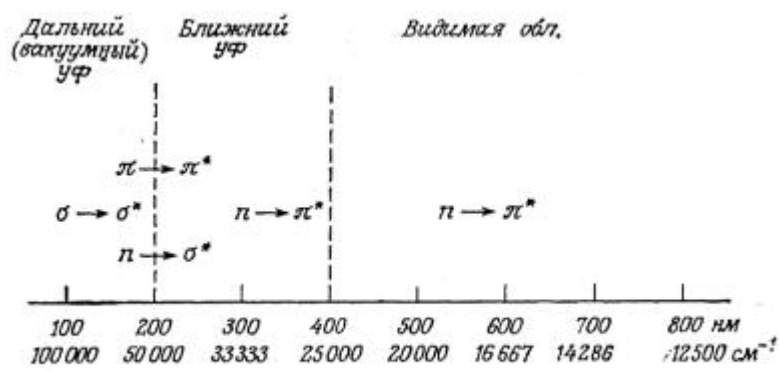
Например: C - C; C - H; O - H и т.п.

В образовании кратных связей дополнительно участвуют и π - электроны: C=C; C \equiv C; C=N и т.п.

Атомы, находящиеся в периодической таблице правее углерода (например: N, O, галогены) имеют еще и n - электроны.

σ - электроны наиболее прочно связаны с ядрами, поэтому для осуществления переходов с их участием требуется наибольшая энергия, для π и n - электронов относительно меньше (причем $n < \pi$).

Таким образом: $\sigma \rightarrow \sigma^*$ переходы находятся в области УФ, $n \rightarrow \sigma^*$ и $n \rightarrow \pi^*$ переходы - между ближней УФ и далекой УФ, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ переходы - в ближней УФ и видимой областях (схема)



Спектральные области и соответствующие им типы электронных переходов.

Спектры насыщенных углеводородов находятся в малодоступной области спектра : CH_4 -122, C_2H_6 -135 нм.

Если в молекуле имеются группы, содержащие n-электроны, то при этом появляется $n \rightarrow \sigma^*$ переходы и увеличивается длина волны (λ) $\sigma \rightarrow \sigma^*$ перехода. Например:

CH_3NH_2 : $\lambda(\sigma \rightarrow \sigma^*) = 170$ нм (сравнить с $\text{CH}_4 = 122$ нм);

$$\lambda(n \rightarrow \sigma^*) = 213 \text{ нм}$$

Отсюда выходит, что ненасыщенные молекулы должны иметь более разнообразные спектры. Сначала рассмотрим изолированную кратную связь в молекуле. Эксперимент показывает, что $\pi \rightarrow \pi^*$ переходы мало чувствительны к природе атома, связанного кратной связью, а $n \rightarrow \pi^*$ переходы – наоборот.

	Сильная полоса $\pi \rightarrow \pi^*$ нм	Слабая полоса $n \rightarrow \pi^*$, нм
$>\text{C}=\text{C}<$	170	-
$\text{C} \equiv \text{C}$ —	170	-
$>\text{C}=\text{O}$	166	280
$>\text{C}=\text{N}-$	190	300

Это связано с тем, что n-электроны не принимают участие в образовании связи и их поведение определяется природой атома, которому они принадлежат.

Положение полосы $n \rightarrow \pi^*$ перехода зависит от природы заместителя:

$$\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_3\text{COCH}_3) = 272 \text{ нм}$$

$$\lambda_{\text{max}}(\text{циклогексанон}) = 290 \text{ нм}$$

Отсюда выходит, что на основании электронных спектров можно получить ценную информацию о заместителе.

Если в молекуле кратные связи сопряжены (одна одинарная – одна кратная), то это приводит к значительным изменениям спектра (например: $C=C - C=C$; $C=C - C=O$ и т.п.). При этом λ_{\max} и интенсивность переходов

$\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$ увеличивается.

	Сильная полоса $\pi \rightarrow \pi^*$ λ_{\max} нм	Слабая полоса $n \rightarrow \pi^*$, нм
$C=C - -$	170	16000
$C=C - C=C -$	220	21000
$- C = C - C=C -$ $C=C -$	260	35000


Для кислородсодержащих молекул:

	Сильная полоса $\pi \rightarrow \pi^*$ нм	Слабая полоса $n \rightarrow \pi^*$, нм
$- C=O$	166	280
$- C = C - C=O$	240	320
$- C=C=C - C=O$	270	350
$O= \text{---} =O$	295	435

В случае молекулы $O= \text{---} =O$ в результате сильного смещения, $\pi \rightarrow \pi^*$ переход даже попадает в голубую область видимого спектра (435 нм).

Окраска больших органических молекул в основном обусловлена наличием сопряжения. Заместители в сопряженных системах также направленно сдвигают частоту УФ переходов. На основании экспериментальных данных Вудвордом в этой области впервые сформулированы эмпирические правила.

Пример: $CH_2=CH-CH=CH_2$ $\lambda_{\max}=217$ нм (сильная полоса, переход $\pi - \pi^*$)

Эта молекула может рассматриваться как «материнская» для всего ряда молекул, содержащих транс-сопряженную группу  как в прямой углеводородной цепи, так и в циклических системах. Согласно правилу Вудворда любому заместителю или модификации этого «материнского» фрагмента приписывается некоторая положительная или отрицательная величина, которую следует добавить к λ_{\max} (217 нм).

Например: для $Cl \rightarrow 5$ нм, для $OCH_3 \rightarrow 6$ нм. Если оба заместителя введены в «материнский» фрагмент, то для полученной молекулы:
 $\lambda_{\max} = 217 + 5 + 6 = 228$ нм.

В особую группу переходов можно выделить переходы с внутримолекулярным переносом заряда (ВПЗ). При этом происходит переход электронов с орбиталей одной локальной системы (донор) на орбитали другой системы (акцептор).

Пример: молекула нитробензола $O_2N - C_6H_5$
акцептор донор

В спектре этой молекулы наблюдается новая полоса ВПЗ.

Еще одним типом электронных переходов является перенос заряда между двумя различными молекулами, входящими в состав донорно-акцепторной группировки (МПЗ).

VI. СПИН-РЕЗОНАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

VI.1. Спин во внешнем поле

Все электроны имеют спин, равный $\frac{1}{2}$.

Если ядро состоит из p протонов и n нейтронов, то его полная масса будет равна $(p+n)$, а полный заряд $\rightarrow p^+$.

Полный спин будет равен векторной сумме p и n спинов, величина каждого из которых равна $\frac{1}{2}$.

1H содержит только один протон и его спин равен $\frac{1}{2}$.

Для 2D спин может быть 0, так и 1 (опыт: 1).

Для 4He ($2n+2p$) спин равен нулю.

На основании имеющихся данных сформулированы следующие правила:

- 1) Ядра, для которых p и n четны, имеют нулевой спин (4He ^{12}C ^{16}O и т.п.)
- 2) ядра с нечетными p и n (нечетный заряд, четная масса) имеют целочисленный спин (2D ^{14}N - спин 1; ^{10}B - спин 3 и т.п.)
- 3) Ядра с нечетной массой имеют полуцелый спин (1H ^{15}N - спин 17O - $\frac{5}{2}$ и т.п.)

Спин ядра характеризуется спиновым квантовым числом I .

Для каждого ядра I принимает одно из значений $0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$

Для электрона же спиновое квантовое число всегда равно $\frac{1}{2}$.

Вектор момента количества движения может быть ориентирован в пространстве не произвольно, а так, чтобы его проекции на выделенное направление были бы целыми (если I целое), или полуцелый (если I полуцелое) числами.

Другими словами, если выбранным направлением является направление Z :

$I_z = I, I-1, I-2, \dots, 0, \dots, -(I-1), -I$ для целых I

$I_z = I, I-1, \dots, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \dots, -I$ для полуцелых I

т.е. всегда имеется $(2I+1)$ различных компонентов.

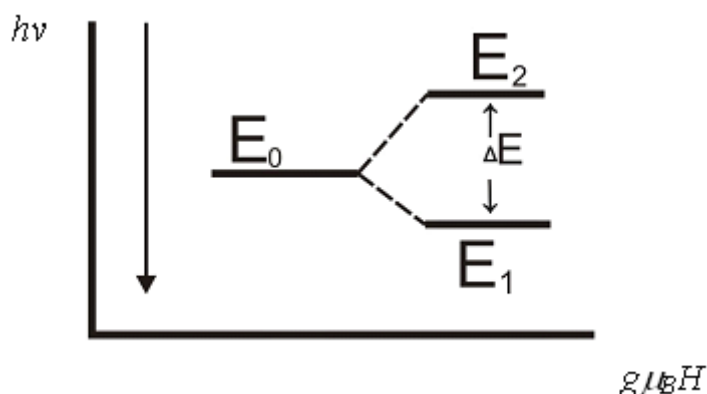
Все эти компоненты имеют одинаковую энергию, т.е. от вырождены. При наложении внешнего магнитного поля вырождение может сниматься с образованием $2I+1$ уровней.

VI.2. Электронный парамагнитный резонанс

Если химическое вещество с некомпенсированными электронами находится в постоянном магнитном поле, то оно поглощает электромагнитное излучение микроволновой частоты. В отсутствие внешнего магнитного поля направления магнитных моментов неспаренных электронов являются произвольными и хаотичными, при этом энергия этих электронов будет одинакова (E_0), а суммарный магнитный момент будет равен нулю.

Если это вещество вводится в постоянное магнитное поле, то магнитные моменты неспаренных электронов ориентируются определенным образом. При этом их проекции на направление внешнего поля принимают определенные значения. Если учесть, что электроны имеют два разных спина ($+1/2$ и $-1/2$), то при этом возможны две ориентации – по полю и против поля и энергия взаимодействия магнитного поля с магнитными моментами электронов будут разные. При этом исходный уровень с E_0 будет расщепляться на два новых – E_1 и E_2 . Расстояние между этими образовавшимися уровнями (рис.):

$$E_2 - E_1 = \Delta E = g\mu_B H \quad (1)$$



H - напряженность внешнего магнитного поля

g - спектроскопический фактор расщепления, зависит от строения парамагнитной частицы и определяется опытным путем

μ_B - величина собственного спинового момента электрона.

Он используется для выражения магнитных моментов атомов и молекул и называется магнетоном Бора.

$$\mu_B = 9,2732 \cdot 10^{-24} \text{ Дж} \cdot \text{Тл}^{-1} \quad (10^{-21} \text{ эрг} \cdot \text{Гс}^{-1})$$

Например, магнитный момент молекулы кислорода равен $2,86 \mu_B$ иона, Cu^{2+} - $1,99 \mu_B$

По Больцману распределение электронов по уровням E_1 и E_2 :

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{-\frac{E_2 - E_1}{kT}} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (2)$$

n_1 и n_2 количества электронов на E_1 и E_2 .

При взаимодействии этой системы с переменным магнитным полем (частота ν и перпендикулярно постоянному магнитному полю) при выполнении условия

$$h\nu = g\mu_B H \quad (3)$$

электроны уровня E_1 будут резонансно поглощать энергии $h\nu$ и переходить на E_2 . В последующем эти электроны путем излучения возвращаются на E_1 или же передают свою избыточную энергию окружающим частицам, усиливая их тепловое колебание (спин-решеточная релаксация). Еще одним вариантом снятия возбуждения является распределение избыточной энергии между самими электронами (спин-спиновая релаксация). Время, необходимое для возвращения возбужденной системы в исходное состояние называется временем релаксации. Через τ_1 обозначают время спин-решеточной релаксации, а через τ_2 - спин-спиновой релаксации.

Для получения спектра ЭПР частоту переменного поля оставляют неизменной и варьируют напряженность постоянного магнитного поля.

Графическая зависимость (3):

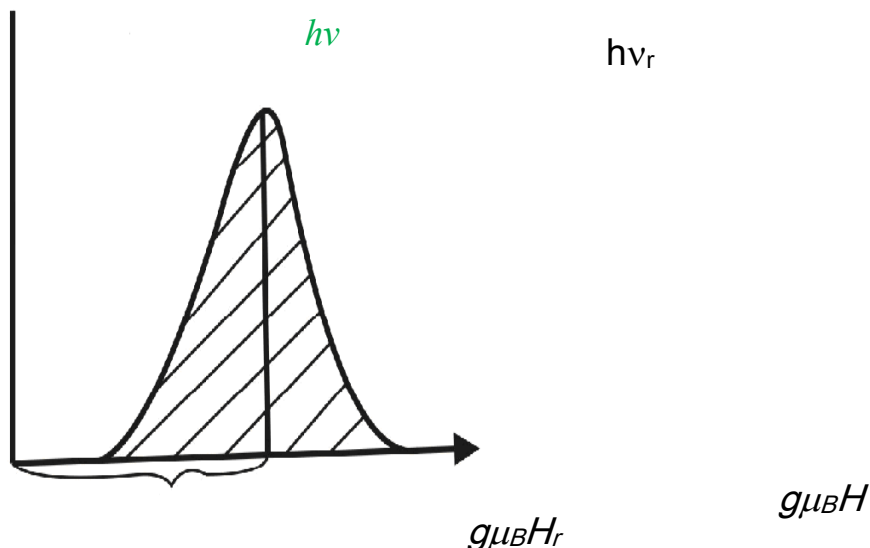
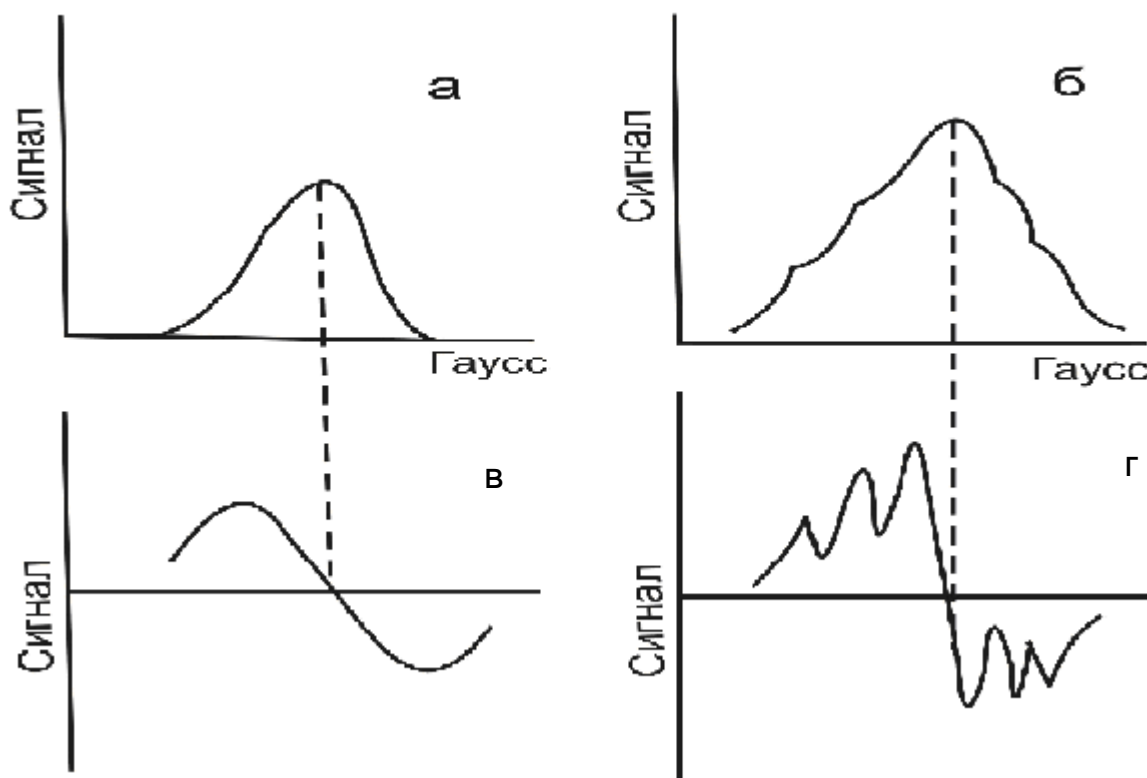


Рисунок. Зависимость энергии резонансного поглощения от энергии постоянного магнитного поля.

Проекция максимума на ось абсцисс ($g\mu_B H_r$) – эта величина резонансной энергии постоянного магнитного поля, высота пика ($h\nu_r$) – величина резонансной энергии поглощения переменного магнитного поля.

На практике обычно, на оси ординат откладывают интенсивность поглощения энергии при резонансе, на оси абсцисс - напряженность внешнего магнитного поля. Интенсивность пика определяется количеством парамагнитных частиц. Количественное определение парамагнитных частиц в исследуемом образце проводится путем сравнения его спектра ЭПР со спектром стандарта (вещество, в котором количество парамагнитных частиц известно). Интенсивность спектра определяется площадью кривой (заштрихованный участок). Спектры ЭПР графически можно изображать по-разному (рисунок внизу):

- 1) по зависимости интенсивности поглощения от напряженности поля (а, б).
- 2) по зависимости первой производной интенсивности от напряженности поля (в, г).



g -фактор в уравнении (3) равен отношению магнитного момента электрона к его полному угловому моменту. Численное значение этой величины обуславливается характером магнитных свойств частиц. Эти свойства складываются из спинового и орбитального момента. Если магнетизм определяется только спиновым магнитным моментом электрона, то при этом g -фактор равен 2,0023. При наличии орбитального магнетизма эта величина увеличивается или уменьшается. В общем случае:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (4)\text{- формула Ланда}$$

J - квантовое число полного углового момента количества движения;

S - спиновое квантовое число,

L - квантовое число орбитального момента,

Если магнетизм является только спиновым:

$$J = \frac{1}{2}, \quad L=0 \quad \text{и} \quad S = \frac{1}{2}$$

Тогда для свободного электрона из (4): $g=2$

Если учесть и релятивистскую поправку: $g = 2,0023$

Изложенное в основном относится к твердым и жидким веществам, т.к. в них из-за сильного межмолекулярного взаимодействия орбитальный магнетизм отсутствует. Для газообразных веществ (например для галогенов): $J=0$, $L=0$ и

$$S = \frac{1}{2}$$

В общем случае g -фактор зависит от ориентации парамагнитной частицы, по отношению к направлению поля. В газах, где частицы свободна движутся, g -фактор усредняется. В кристаллах зависимость g -фактора от ориентации определяется типом симметрии кристалла: в идеальном кубическом окружении (октаэдр, тетраэдр) g -фактор не должен зависеть от ориентации (изотропный g -фактор), в кристаллах с более низкой симметрией g -фактор зависит от ориентации (анизотропный g -фактор). В зависимости от параллельности или перпендикулярности оси вращения кристалла направлению внешнего магнитного поля различают g_{\parallel} и g_{\perp} соответственно. Свободные радикалы характеризуются весьма низкими значениями орбитальных и магнитных моментов (низкая симметрия), поэтому для них наблюдаются весьма близкие значения $g_{\text{эл}}$ ($2,0023 \pm 0,05$). Это обстоятельство затрудняет анализ их строения.

В координационных же соединениях переходных металлов f -электроны последних сильно экранируются кристаллическим полем лигандов и в

результате их вычисленные на основе $g=2,0023$ магнитные моменты хорошо согласуются с опытными данными.

В примере Cr^{3+} рассмотрим явление ЭПР (для этого иона $S = \frac{1}{2}$).

В этом случае при взаимодействии этой частицы с внешним магнитным полем исходный E_0 расщепляется на четыре подуровня: E_1, E_2, E_3 и E_4 . Причем:

$$\Delta E_{12}=h\nu_{12} \quad \Delta E_{23}=h\nu_{23} \quad \Delta E_{34}=h\nu_{34}$$

$$\text{Если ион свободен: } \Delta E_{12}=\Delta E_{23}=\Delta E_{34} \quad (5)$$

Вследствие этого при поглощении энергии $h\nu = g\mu_B H$ ионом Cr^{3+} должен наблюдаться один резонансный пик.

Если же Cr^{3+} находится в окружении лигандов (в своих различных соединениях) то при этом условие (5) нарушается, и естественно, что при этом вместо одного пика должны наблюдаться несколько.

Действительно в спектрах ЭПР хромовых квасцов (с ионом Cr^{3+}) наблюдаются 3 пика. Это явление, т.е. расщепление одной линии под действием внутрикристаллического поля называется тонкой структурой спектра ЭПР (ТС).

Взаимодействие магнитного момента неспаренного электрона с магнитным моментом ядра атома проявляется в сверхтонкой структуре (СТС) спектра ЭПР. СТС рассмотрим в примере атома водорода.

Известно, что спин протона $I = \frac{1}{2}$ и возможны две противоположные ориентации его магнитного момента $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$.

Протон имеет собственное небольшое магнитное поле σH . В зависимости от спина электрона σH или складывается с $H = h\nu/g\mu_B$ или вычитывается из него т.е.

$$H' = h\nu/g\mu_B - \sigma H \quad H'' = h\nu/g\mu_B + \sigma H \quad (6)$$

По этой причине в спектре ЭПР водорода вместо одного пика наблюдаются два пика СТС, соответствующие H' и H'' . В сложных ядрах со спином I в спектре ЭПР наблюдаются $2I+1$ линий СТС. Если неспаренный электрон взаимодействует с одинаковыми ядрами то, в спектре ЭПР наблюдаются $2nI+1$ линий СТС. Например, для Mn^{2+} в апатите наблюдаются 5 линий тонкой структуры (ТС), и каждая из них расщеплена на шесть линий СТС. (рис.)



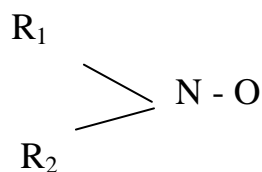
ЭПР спектр апатита

Существуют следующие типы СТС:

- 1) Анизотропное, связанное диполь - дипольным взаимодействием магнитных моментов ядра и неспаренного электрона
- 2) Изотропное (или контактное), обусловлено тем, что плотность вероятности электронного "облака" неспаренного электрона в точке нахождения ядра не равна нулю.

Спектроскопия ЭПР успешно применяется и при кинетических исследованиях. Если в реагирующей системе устанавливается наличие парамагнитных центров, то это позволяет судить о свободно-радикальном механизме процесса. С другой стороны, наблюдение за изменением концентрации отдельных парамагнитных центров во времени дает информацию о кинетике процессов.

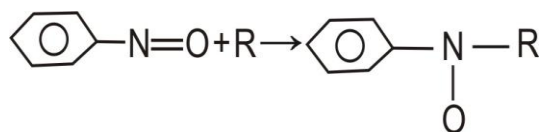
В спектроскопии ЭПР широко применяются методы спиновых меток и спиновых ловушек. В первом случае к диамагнитной молекуле присоединяют стабильный радикал ("метка") например, радикал типа



При этом свободная валентность радикала должна оставаться незатронутой. Если радикал связывается с молекулой жестко наблюдается анизотропия, если же не жестко, при этом имеет место наличие степени свободы вращения. Эти формы взаимодействия находят отражение в спектре ЭПР, что является источником информации об исходной молекуле.

В методе "спиновых ловушек" в исследуемую систему с короткоживущим радикалом вводится непарамагнитная молекула- "ловушка", которая образует с этим радикалом стабильный радикал. На основе спектров ЭПР этого радикала получается ценная информация о кинетике и механизме процессов в изучаемой системе. Например, в реакциях окисления органических

соединений пероксидом никеля в качестве ловушки обычно используется нитробензол



(стабильный радикал)

R - образовавшийся по ходу реакции нестабильный радикал.

По спектру ЭПР стабильного радикала получают ценную информацию о нестабильном радикале (косвенно о механизме реакции).

VI.3. Спектроскопия ЯМР

VI.3.1. Физические основы ЯМР.

Явление ЯМР впервые наблюдали в 1945 г. американские физики Ф.Блох и О.М.Парселл. Как и в спектроскопии ЭПР, в этом методе тоже используется тот же принцип изучения резонансных переходов между зеемановскими уровнями спиновых систем во внешнем магнитном поле. Различия между ними заключается в величинах абсолютных значений магнитных моментов изучаемых частиц и знаках магнитных моментов и взаимодействий, что приводит к серьёзным отличиям в теории и в эксперименте. Различаются также характеры изучаемых объектов и решаемых задач.

Значительная часть ядер имеет отличный от нуля спин I , т.е. собственной угловой момент количества движения $P = \hbar I$. Так как ядро заряжено положительно, то при $I > 0$ (классическая модель-вращающийся волчок) оно характеризуется параллельным магнитным моментом P

$$\mu_n = g_n \beta_n I$$

где μ_n -ядерный магнитный момент, g_n - ядерный g- фактор, а β_n - магнитный момент протона, называемый ядерным магнетоном. Атомные ядра состоят из протонов и нейтронов, обладающих спином $\frac{1}{2}$, и поэтому величина суммарного спина ядра зависит от того, спарены в ядре спины всех этих частиц или нет. Известны следующие закономерности: при четных значениях заряда ядра и четного массового числа ядерный спин $I=0$ (например, у очень распространенных

изотопов ^{12}C , ^{16}O , ^{32}S и др.); при нечетном заряде, но при четном массовом числе ядро обладает целочисленным спином $I = +1, 2, 3 \dots$ (например, у изотопов $^{14}_7\text{N}$, ^2_1H , $^{10}_5\text{B}$); при нечетном массовом числе и при любой величине заряда ядра имеют спин $I = +\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2} \dots$ (например, у изотопов ^1_1H , $^{11}_5\text{B}$, $^{13}_6\text{C}$, $^{17}_8\text{O}$, $^{19}_9\text{F}$, $^{27}_{13}\text{Al}$ и др.).

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 с индукцией B , вырождение этих состояний снимается, и получается $2I+1$ дискретных ориентаций ядерных спинов и магнитных моментов. Для $I=0$ расщепление энергетических уровней во внешнем поле не происходит. У протона (или другой частицы с $I=1/2$) возможны только два значения магнитного квантового числа, т.е. два спиновых состояния с энергиями, определяемыми, как в уравнении $E = g\beta m$:

Разность энергий этих состояний равна
 $\Delta E = 1/2 g_n \beta_n B - (-1/2 g_n \beta_n B) = g_n \beta_n B$

Отношение заселенностей спиновых состояний при данной температуре определяется уравнением Больцмана. Для протонов в магнитном поле величиной - 1,25 Тл при комнатной температуре это отношение составляет - 1.000007.

При облучении такого спинового ансамбля радиочастотным (1-100 МГц) электромагнитным полем (так, чтобы вектор осциллирующего магнитного поля был перпендикулярен направлению постоянного магнитного поля) будут происходить переходы между спиновыми уровнями, т.е. резонансное поглощение или испускание кванта электромагнитного излучения с частотой ν , если удовлетворяется равенство, аналогичное соотношению:

$$h\nu = \Delta E = g_n \beta_n B \quad (1)$$

Равенство (1) представляет так называемое условие ядерного магнитного резонанса. Согласно (1), условия резонанса можно достичь двумя путями: либо меняя частоту ν переменного электромагнитного поля при неизменной индукции постоянного магнитного поля, либо меняя индукцию постоянного поля (полевая развертка) при неизменной частоте от значения индукции постоянного магнитного поля, что спектр ЯМР.

Интенсивности сигналов (чувствительность) обычно малы, но как и в случае ЭПР, разрешающая способность (в зависимости от ширины линий) высока. Чувствительность возрастает с ростом напряженности постоянного магнитного поля, а разрешающая способность - с увеличением частоты переменного поля.

При выполнении условия ЯМР спиновая система поглощает энергию вплоть до выравнивания заселенности нижнего и верхнего энергетических состояний. Тогда может наблюдаться так называемое насыщение с постепенным исчезновением сигнала ЯМР. Достижению насыщения препятствует релаксация системы к равновесному состоянию.

Ширина линии. Естественная ширина линии. Как и в случае ЭПР определяется соотношением Гейзенберга: $\delta E \approx h/\delta$, или, $\Delta\nu \approx 1/(2\delta I)$, где δI время жизни частиц на данном энергетическом уровне, и чаще всего появление локальных полей ($B_o + B_{лок}$) приводит к уширению линии $\Delta\nu = g_n \beta_n B_{лок} h$

Величина $B_{лок}$ определяется структурой вещества и не зависит от B_o . Обычно $B_{лок}$ составляет около 10^3 Т и $\Delta\nu$ для твердых тел, у которых, может достигать 10^4 Гц. В жидкостях, вследствие усреднения локальных полей $\Delta\nu$ сокращается до 0,1 Гц.

VI.3.2. Химические сдвиги

Для химии метод ЯМР имеет важное значение. Прежде всего, именно потому, что резонансные частоты ядер зависят от тонких магнитных взаимодействий, т.е., от влияния электронного окружения и взаимодействия спинов ядер между собой, или иначе от особенностей строения и распределения электронной плотности в молекулах. Установлено, что у одного и того же сорта ядер наблюдается разные резонансные частоты в зависимости от их химического окружения, и это явление называют химическим сдвигом. Химическое окружение в данном случае сводится к суммарному влиянию электронных оболочек, экранирующих ядра от внешнего поля B . Движение электронов вокруг ядра во внешнем поле B создает на ядре дополнительное магнитное поле B' , которое пропорционально и направлено противоположно приложенному поляризирующему полю:

$$B' = -\sigma B \quad (2)$$

Таким образом, реально на ядро действует некоторое эффективное поле:

$$B_{эфф} = B + B' = (1 - \sigma) B \quad (3)$$

где- σ безразмерная величина, называемая константой экранирования. При положительном значении константы экранирования, как чаще всего бывает в молекулах, напряженность эффективного поля ниже напряженности приложенного внешнего поля.

Экранизация тем эффективнее, чем больше электронов находится вблизи ядра, но этот вывод строго выполняется лишь для сферически симметричных электронных орбиталей. В общем же случае $|B'| = \sigma B$, но дополнительное поле направлено не прямо противоположно внешнему. Направление и величина B зависят от строения и ориентации молекулы; в твердых телах наблюдается анизотропия B , а в жидкостях σ усредняются. Константы экранирования для атомов и простейших молекул можно рассчитать методами квантовой химии и определить экспериментально, но точность измерений и расчетов невысока.

Из-за указанных трудностей на практике удобнее измерять не абсолютные значения константы экранирования, а разности:

$$\delta = \sigma_{эм} - \sigma_x \quad (4)$$

где $\sigma_{эм}$ - константа экранирования ядра в каком-то эталонном веществе, а σ_x - экранирование того же ядра в исследуемом образце.

Эта разность δ эквивалентна сдвигу сигнала ЯМР образца относительно выбранного эталона и ее называют химическим сдвигом. Измерения химических сдвигов в абсолютных единицах (Тл или Гц) неудобны. Поскольку их величины пропорциональны B . Поэтому относительные значения δ выражают обычно через экспериментально определяемые параметры в миллионах долей (м.д.):

$$\delta = \frac{B_{эм} - B_x}{B_{эм}} \cdot 10^6 = \frac{\nu_{эм} - \nu_x}{\nu_{эм}} \cdot 10^6 \quad (5)$$

Порядок значений резонансных частот очень велик (Тл или Гц) по сравнению с разностью $\Delta\nu = \nu_{эм} - \nu_x$, а частота генератора мало отличается от резонансной частоты ($\nu_{эм}$), поэтому окончательно для химического сдвига, измеряем в м.д., имеем:

$$\delta = \frac{\Delta\nu \cdot 10^6}{\nu_A} \quad (6)$$

Если бы в качестве эталонной линии можно было использовать (при обычных условиях анализа) сигнал ЯМР ядер, полностью линейных электронной оболочки ($\sigma=0$), измеренное значение было бы абсолютным химическим сдвигом сигналов ЯМР изучаемых соединений, т.е. их постоянной экранирования. Однако в веществе нет абсолютно «голых» ядер и на практике применяют относительные шкалы химических сдвигов.

В качестве эталонной линии в ЯМР- спектрах Н и С используют, как правило, сигнал поглощения тетраметилсилана или ТМС ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$), который добавляют к исследуемым раствором. Применение ТМС удобно по нескольким причинам. Во-первых, его спектр содержит только одну узкую линию (все ядра Н и С в молекуле ТМС эквивалентны), которая обычно удалена от других линий и потому ее легко распознать. Во-вторых, ТМС химически интересен к многим органическим соединениям, т.е. не образует каких-либо ассоциатов с другими молекулами. В-третьих, ТМС имеет высокую интенсивность сигнала, т.е. к образцу можно добавлять, незначительное количество стандарта. Наконец: положение сигнала ТМС в спектр слабо зависит от растворителя. Однако, у этого стандарта низка температура кипения, и он не смешивается с водной фазой. Потому для работы при высоких температурах использует гексаметилдисилоксан (ГМДС), у которого величина химического сдвига (в так называемой δ - шкале ТМС) равна $\delta = 0,06$ м.д., а для работы в водных средах-натрий -3-(триметил-силил) пропансудьфонат с $\delta=0,015$ м.д. Последние время сравнение веществ с ТМС проводится автоматическая с помощью специально компьютерны программы.

В спектроскопии ЯМР наиболее распространены две шкалы химических сдвигов.: δ и τ . В шкале δ относительный химический сдвиг самого ТМС принимается равным нулю, а сигналы при более низкой напряженности поля, согласно уравнениям (3)-(6). Имеют положительный химический сдвиг, т.е. его рост 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 сильное, потому для большинства соединений химический сдвиг сигналов ЯМР положительный. Значительно реже (в ПМР используют шкалу τ , в которой относительный химический сдвиг для ТМС принят равным 10 м.д. При переходе к низким полям значения τ уменьшаются, т.е. увеличение τ

соответствует увеличению постоянной экранирования. Обе шкалы связаны между собой простым соотношением: $\tau = 10 - S$

Различия во внутримолекулярном электронном окружении приводят к тому, что в ПМР химические сдвиги наблюдаются в интервале шириной несколько более 10 м.д., а стандартная ошибка их измерения составляет 0,001 м.д. В ЯМР-спектроскопии ^{13}C значения химических сдвигов лежат в диапазоне до 230 м.д. и измеряются со стандартной ошибкой 0,05 м.д. Диапазоны химических сдвигов у более тяжелых магнитных ядер еще шире, и для таких ядер, как $^{14,15}\text{N}$, ^{17}O , они близки к 1000 м.д.

Опыт показывает, что в подавляющем большинстве случаев изменение среды (замена одного растворителя другим, резкое изменение концентрации или температуры раствора) незначительно меняет химические сдвиги протонов, связанных с атомами углерода (0,2 м.д.); более заметно влияние там, где в растворах молекулы образуют водородную связь или достаточно устойчивые комплексы с другими молекулами (особенно при наличии таких функциональных групп, как OH, NH, SH, и некоторых других, которые склонны также к протонному обмену).

Таким образом, химические сдвиги и протонов, несвязанных с атомами углерода, определяются, в первую очередь, структурой молекулы и относительно слабо зависят от природы растворителя и концентрации раствора. Это обстоятельство позволяет сравнивать химические сдвиги в разных растворителях, и для различных структурных фрагментов молекул и функциональных групп составлены многочисленные таблицы и корреляционные диаграммы. Химические сдвиги ядер изотопа ^{13}C также достаточно характеристичны (изменяются под влиянием внешних факторов – растворителя, температуры и т.д. менее, чем на 0,5 м.д.). высокая характеристичность химических сдвигов для структурного анализа означает, что в большинстве случаев они определяются ближним электронным окружением, простирающимся на две-три связи от данных ядер.

В спектроскопии ЯМР высокого разрешения ^1H и ^{13}C преобладает эмпирический подход к установлению связи между химическим сдвигом и электронным окружением ядер. Химические сдвиги ЯМР неизвестного соединения и соединений с известной структурой сравнивают; это позволяет подобрать наиболее структурную структуру. Таким образом, основным источником получения структурной информации и данных для идентификации веществ по

спектрам ЯМР на разных ядрах следует считать эмпирические закономерности. Таблицы и корреляционные диаграммы химических сдвигов.

VI. 3.3. Сверхтонкая структура сигнала ЯМР.

Спин-спиновое взаимодействие. Помимо экранирования. Эффективное поле, $B_{\text{эфф}}$ зависит от любых магнитных полей. Дополнительно воздействующих на частицу. Если соседние ядра обладают магнитными моментами, то создаваемое ими локальное магнитное поле также будет изменять $B_{\text{эфф}}$. Это локальное поле зависит от числа окружающих ядер и их магнитных моментов. Такое влияние соседних ядер расщепляет резонансную линию, определяя ее сверхтонкую структуру и давая еще одну важную характеристику для структурного анализа.

Ядра любой спиновой системы, дающие сигналы с разными значениями химических сдвигов. называют химически неэквивалентными; при одинаковых химических сдвигах ядра называют эквивалентными (или изохронными). Случайное совпадение сигналов ЯМР иногда можно выявить, варьируя условия эксперимента. Истинная эквивалентность имеет место при молекулярной симметрии.

При низком разрешении спектр ПМР для эталона C_2H_5OH выглядит следующим образом. Ядра ^{12}C и ^{16}O магнитными моментами не обладают, и потому сигналы наблюдаются только для трех типов протонов, входящих в метильную, метиленовую и гидроксильную группы. Интегральная интенсивность, пропорциональная площади пика, соответствует числу химически эквивалентных ядер, и соотношение площадей трех пиков равно 3:2:1. Чем больше δ , тем больше экранирован протон, и тем он «кислее».

Механизм косвенного взаимодействия ядерных спинов. Ведущего к появлению мультиплетного расщепления, реализуется через валентные электроны. Электроны соседних ядер стремятся ориентироваться так, чтобы векторы их

Магнитных моментов были антипараллельны векторам магнитных моментов своих ядер. Кроме того. оба электрона. Образующие валентную связь, стремятся ориентировать свои спины, а, следовательно, и векторы своих магнитных моментов также антипараллельно друг другу. Таким образом. Ориентация одного ядра влияет на другое ядро.

Число и относительные интенсивности линий в мультиплетах зависят от сочетания спинов во взаимодействующих группах ядер.

Сверхтонкая структура спектров не зависит от резонансной частоты и внешнего магнитного поля. Поэтому химический сдвиг мультиплета определяется по его центру.

Рассмотрим вначале спин-спиновое взаимодействие химически эквивалентных протонов. Протон имеет спин $I=1/2$, т.е. возможные для него спиновые состояния определяются магнитным квантом число m , равным $+1/2$. Обозначим через α состояние $m=+1/2$. Возможные конфигурации для пары эквивалентных протонов А-А таковы (табл. 1). Состояние системы двух эквивалентных спинов А-А.

Таблица 1.

Конфигурация спинов	Общий спин	Кратность вырождения
$\beta\beta$	-1	1
$\alpha\beta$ $\beta\alpha$	0	2
$\alpha\alpha$	+1	1

Согласно квантово-механическому правилу отбора $\Delta(\sum m_i) = +1$, для системы эквивалентных спинов А-А 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 другими ядрами будет наблюдаться один нерасщепленный (синлетный) сигнал.

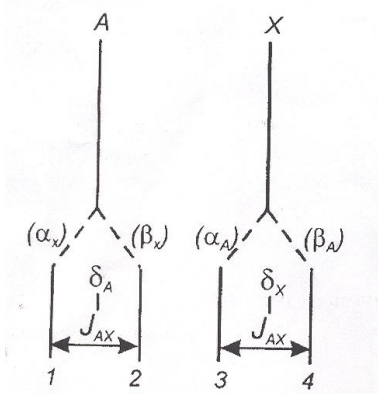
Два неэквивалентных протона А и Х с химическими сдвигами δ_A δ_X могут взаимодействовать между собой, что приводит к расщеплению сигналов ЯМР. Рассмотрим более простой случай, когда разность химических сдвигов $\Delta\delta = \delta_A - \delta_X$ гораздо больше величины расщепления сигналов от ядер А и Х (если эти величины одного порядка, но правила определения числа и относительных интенсивностей линий в спектре значительно усложняются).

Энергия взаимодействия ядер выражается через скалярное v

$$E = hJ_{AX}I_A I_X \quad (7)$$

где J_{AX} константа спин-спинового взаимодействия, измеряемая обычно в Гц. Пусть в системе ядер А-Х спин I_X ориентирован против поля В (состояние β_X), тогда локальное магнитное поле на ядре А будет понижено по сравнению со случаем, когда ядро Х отсутствовало бы. Это приведет к тому, что для достижения условия резонанса потребуется приложить поле высокой напряженности, т.е. выше будет и резонансная частота. Как это показано на схеме рис. 1. Если ядро Х находится в состоянии I_X , т.е. спин I_X ориентирован по полю. То на ядре А локальное поле повысится и 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 является константой спин-спинового взаимодействия: т.е. две частоты дублета могут быть выражены соотношением $\nu = \nu_A + J_{AX}/2$. Спиновые состояния α и β практически равнозаселены, и потому интенсивности линий в дублете одинаковы.



Совершенно аналогично описывается и результат влияния спиновых состояний ядра A на сигнал ЯМР ядра X. В целом, спектр ямр спиновой системы A-X оказывается состоящим из четырех линий или двух дублетов, по центрам, которых определяются химические сдвиги $\delta_A - \delta_X$, а по расстоянию между Рис. 1.

Схема расщепления сигналов компонентами дублетов-ЯМР в результате спин-спинового взаимодействия двух ядер A и X со спинами $I = 1/2$. константа J_{AX} , величина которой не зависит от напряженности внешнего магнитного поля.

Рассмотрим теперь спектр ПМР того же этанола C_2H_5OH при достаточно высоком разрешении. Для протонов метильной CH_3 -группы возможны следующие конфигурации ядерных спинов (табл. 2).

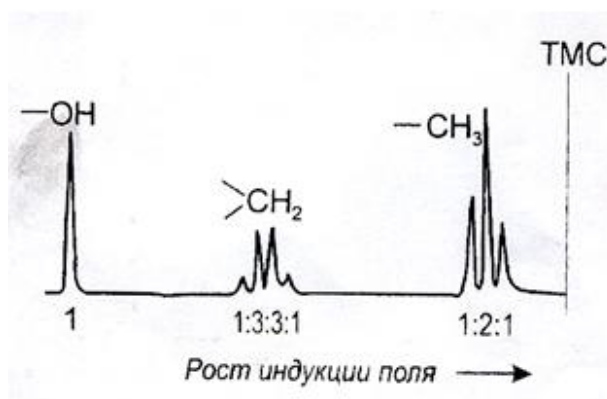


Рис. 1. Спектр ЯМР высокого разрешения подкисленного этанола.

Таблица 2.

Конфигурации ядерных спинов протонов метильной группы

Конфигурации спинов	Общий спин	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

Протоны метиленовой группы CH_2 участвуют во взаимодействии с четырьмя энергетическими состояниями группы CH_3 , соответствующими четырем значениям общего спина. Поскольку кратность вырождения пропорциональна вероятностям нахождения системы в состоянии с данным общим спином, т.е. соотношениям интенсивностей. Сигнал резонанса от протонов группы расщепляется на квадруплет с относительными интенсивностями линий 1:3:3:1. (В общем случае кратность вырождения состояний для системы из n эквивалентных спинов определяется, как и в спектроскопии ЭПР, с помощью коэффициентов биномиального разложения $(x+1)^n$), образующего при разных n так называемый треугольник Паскаля).

Для двух протонов метиленовой CH_2 - группы возможные конфигурации ядерных спинов соответствуют перечисленным в табл. 5. Поэтому сигнал от протонов метильной группы расщепляется на триплет с относительными интенсивностями линий 1:2:1. В результате, поскольку за время съемки спектра ПМР к атому кислорода присоединялось большое число других протонов, метиленовые протоны оказываются под действием усредненного до нуля поля ядерного магнитного момента O-H и не взаимодействуют с ним. Аналогично, гидроксильный протон присоединяется ко многим различным молекулам этанола, что усредняет до нуля поле, действующее на него со стороны метиленовых протонов, и поэтому наблюдается только одна узкая резонансная линия гидроксильного протона-синглет.

В целом. Снятый в стандартных условиях спектр ПМР этанола имеет вид, как на рис.1. Центры триплета, квадруплета и синглета представляют химические сдвиги протонов, соответственно, метильной, метиленовой и гидроксильной групп, а расстояния между компонентами в обоих мультиплетах равны. Давая константу протон-протонного спин-спинного взаимодействия $J_{\text{H-C-C-H}}$ или ${}^3J_{\text{H-H}}$ (верхний индекс обозначает взаимодействие H-H через три связи). Соотношение общих (суммарных) интегральных интенсивностей

мультиплетов и синглета остается в соответствии с отношением чисел протонов во всех трех группах, т.е. 3:2:1.

В зависимости от обозначаемого левым верхним индексом числа связей, разделяющих взаимодействующие ядра, различают прямые константы $^1J_{AB}$ (взаимодействия непосредственно связанных ядер), геминальные $^2J_{AB}$ (через две связи) и винициальные $^3J_{AB}$ (через три связи). С ростом разделяющих связей константы спин-спинового взаимодействия уменьшаются, так и называемые дальние константы, когда это число больше трех, обычно очень малы. Поэтому взаимодействие гидроксильного протона с метильной группой не наблюдается.

В общем случае, для $\Delta\delta_{AB} > J_{AB}$, если две группы связаны спин-спиновой связью, то число компонент в мультиплете сигнала группы А равно $M_A = (2n_B I_B + 1)$, где n_B - число протонов в группе В, а I_B - спин ядер группы В (для протонов $I_B=1/2$) Если две группы неэквивалентных ядер В и С расщепляют сигнал третьего ядра А, то число полос в спектре А выражается формулой $M_A = (2n_B I_B + 1)(2n_C I_C + 1)$, а соотношения интенсивностей компонент в мультиплетах определяется по треугольнику Паскаля (последнее справедливо лишь для случая $I=1/2$).

VI.3.4. Применение метода ЯМР.

Спектроскопия ЯМР сама по себе и в сочетании с другими физическими методами является эффективным методом исследования химического строения молекул, их стереохимической конфигурации и конформаций. Для решения обратных задач используют, прежде всего, следующие параметры спектра: 1) химические сдвиги сигналов ЯМР. Определяемые по центрам сигналов (мультиплетов); 2) мультиплетности. Связанные с числом взаимодействующих ядер и их спинами; 3) константы спин-спинового взаимодействия ядер; 4) соотношение интенсивностей компонент мультиплета; 5) интегральная интенсивность сигналов (мультиплетов)

Методом ЯМР может изучаться кинетика обмена между двумя (или несколькими) состояниями или видами молекул. Если время жизни разных форм больше характеристического времени метода ЯМР (обычно в интервале от 10^{-1} до 10^6), то эти формы наблюдаются раздельно. В простейшем случае двухпозиционного обмена Рис. 2

$A \leftrightarrow B$, где А и В- формы молекул с разным положением обменивающихся ядер, время жизни которых τ_A и τ_B , с ростом темпе-

ратуры (уменьшением τ_A и τ_B) наблюдаются изменения формы сигналов ЯМР, показанные на рис.2.

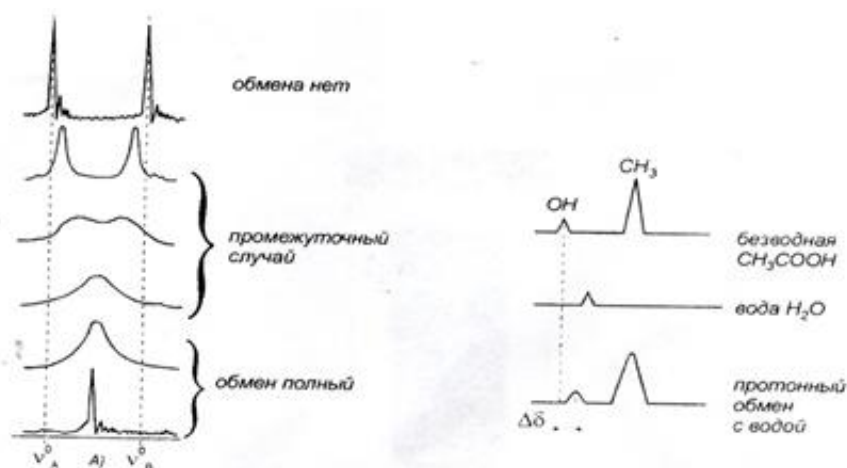


Рис.2 Протонный обмен в водном растворе уксусной кислоты

Помимо внутримолекулярных превращений (заторможенное внутренне вращение, таутомерия, инверсия циклов, изменения конформаций и т.д.), можно изучать и межмолекулярные обменные, и другие равновесные химические реакции (различные виды протонного обмена, лигандный обмен, рекомбинация ионов и т.д.). В качестве примера рис.2 представлен протонный обмен в водном растворе уксусной кислоты. Видно, что при обмене меняются химический сдвиг между линиями и ширина каждой линии. По изменениям этих параметров можно судить о скорости обмена и находить константы равновесия.

Химические реакции, протекающие с промежуточным образованием радикальных пар, изучаются с использованием явления *химической поляризации ядер*. Суть последнего заключается в том, что когда составляющие радикальных пар превращаются в конечные продукты, ЯМР – спектры этих продуктов в первое время после их образования оказываются поляризованными, т.е. содержит сигналы повышенной интенсивности (поглощение) или «отрицательные» сигналы (испускание). Постепенно они заменяются обычными сигналами поглощения.