



О.В. Лефедова

С.А. Шлыков

Молекулярная спектроскопия

Учебно-методическое
пособие

Иваново
2016

Министерство образования и науки Российской Федерации
Ивановский государственный химико-технологический университет

Молекулярная спектроскопия

Учебно-методическое пособие

Иваново 2016

УДК 541.1

Лефедова, О.В.

Молекулярная спектроскопия: учеб.-метод. пособие для аспирантов / О.В. Лефедова, С.А. Шлыков; Иван. гос. хим.-технол. ун-т – Иваново, 2016. – 95 с.

Учебно-методическое пособие включает раздел: "Молекулярная спектроскопия", содержит теоретическую часть, необходимые для проведения расчетов уравнения и формулы, задачи для самостоятельного решения и разбора с группой при проведении практических занятий. Варианты задач заимствованы из различных задачников и учебников.

В пособии приведен перечень заданий для выполнения самостоятельных творческих работ, способствующих расширению кругозора, формированию собственного отношения к науке и окружающему миру.

При написании пособия использованы материалы учебников, изданных в последнее время: проф. А.В. Вишнякова, проф. Н.Ф. Кизима "Физическая химия", "Физическая химия" под редакцией К.С. Краснова, частично включены материалы учебных пособий преподавателей кафедры физической и коллоидной химии ИГХТУ.

Предназначено для самостоятельной работы аспирантов, желающих систематизировать свои знания в области молекулярной спектроскопии.

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор Н.И. Гиричева (Ивановский государственный химико-технологический университет); доктор физико-математических наук, В.А. Титов (Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново)

© Лефедова, О.В., Шлыков С.А., 2016

© ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», 2016

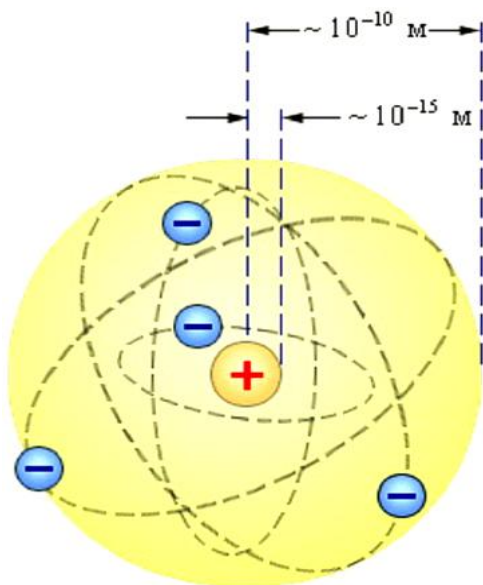
МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

1. ВВЕДЕНИЕ В МОЛЕКУЛЯРНУЮ СПЕКТРОСКОПИЮ

Общие положения теории спектроскопии. Любые простые или сложные вещества состоят из микрочастиц – атомов и молекул.

Атом – это устойчивая система, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов и являющаяся структурным элементом строения молекул.

Молекула – наименьшая частица данного вещества, определяющая его химические свойства и способная к самостоятельному существованию. Состояние и движение микрочастиц определяют тип и природу химической связи в веществе и, следовательно, совокупность его физико-химических свойств. Закономерности строения вещества и химической связи изучает квантовая химия. Основным методом исследования структуры молекул, энергетических состояний, химической связи служит спектроскопия.



можно выделить следующие виды спектроскопии: *атомная спектроскопия, молекулярная спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерная спектроскопия* и др.



По типу излучения, которое используется в спектроскопии для возбуждения взаимодействия, а также по типу регистрируемого излучения ее можно разделить на оптическую спектроскопию, рентгеновскую спектроскопию, фотоэлектронную спектроскопию, мессбауэровскую спектроскопию, масс-спектроскопию, спектроскопию с использованием радиоизлучения и др. Основными методами колебательной спектроскопии являются инфракрасная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния света.

Спектральные методы исследования наиболее информативны и позволяют определять значения молекулярных параметров с высокой степенью точности. Молекулярные постоянные, определенные по спектральным данным, являются основой справочных данных о структуре и свойствах атомов и молекул.

1.1. Происхождение молекулярных спектров

Молекулярная спектроскопия изучает взаимодействие электромагнитного излучения (ЭМИ) с веществом. Электромагнитное излучение характеризуется энергией E Дж; частотой ν с^{-1} ; длиной волны λ м; волновым числом $\tilde{\nu}$ м^{-1} . Связь между энергией кванта излучения и его волновыми характеристиками определяется соотношением (1):

$$E = h \nu = hc/\lambda = hc \tilde{\nu}, \quad (1)$$

где $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж \cdot с – постоянная Планка; $c = 3 \cdot 10^8$ м/с – скорость света в вакууме.

Молекулы вещества характеризуются набором определенных энергетических уровней. Молекулярные спектры возникают при переходе молекул с одного энергетического уровня на другой.

Если энергии возможных состояний обозначить E' и E'' , то разность $\Delta E = E' - E''$, называемая энергией возбуждения, будет соответствовать энергии ЭМИ, избирательно поглощаемого (или испускаемого) данной молекулой. Практически это означает, что детектор, регистрирующий ЭМИ после кюветы с веществом, зафиксирует снижение (или увеличение) интенсивности излучения с частотой, определяемой по уравнению (2):

$$\nu = \frac{|E' - E''|}{h} = \frac{\Delta E}{h}. \quad (2)$$

На всех остальных частотах интенсивность ЭМИ останется неизменной. Распределение интенсивности ЭМИ по его волновым характеристикам называется оптическим спектром вещества*. В практической спектроскопии

* Часть приведенного материала отвечает содержанию пособия В.П. Гостикина, А.Н. Александровой, А.А. Трунова "Молекулярная и фотоэлектронная спектроскопия". Иваново. 2002. 140 с.

энергию квантов ЭМИ принято выражать в обратных метрах (м^{-1}) или электрон-вольтах (эВ):

$$1 \text{ эВ/молекула} = 96495 \text{ Дж/моль} = 8066,1 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1} (8066,1 \text{ см}^{-1}).$$

Из волновых характеристик ЭМИ чаще других используют волновое число $\tilde{\nu}$. Для волнового числа уравнение (2) запишется в виде (3):

$$\tilde{\nu} = \frac{|E' - E''|}{hc}. \quad (3)$$

Многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что не все энергетические переходы молекул реально проявляются в спектрах. Значительная часть возможных переходов запрещена, поэтому проявляются лишь те переходы, которые сопровождаются изменениями либо магнитного, либо электрического дипольного момента изменением поляризуемости молекулы.

Каждому из приведенных условий отвечает свой вид молекулярного спектра**. В первом случае возникают спектры магнитного резонанса – ядерного и электронного; во втором – спектры поглощения (вращательный, колебательный, электронный); в третьем – спектры комбинационного рассеяния – вращательный, колебательный.

Согласно квантовой теории, разрешенными являются также энергетические переходы, которые происходят за счет возбуждения молекул ударами фотонов, электронов и ионов, при этом возникают рентгеновские флуоресцентные спектры. Кроме оптических спектров, для исследования молекул используются также фотоэлектронные спектры. При этом анализируют распределения электронов по энергии, возникающие при ионизации молекул УФ- или рентгеновским излучением.

1.2. Классификация молекулярных спектров по областям электромагнитного излучения

В спектроскопии общепринято делить ЭМИ на спектральные области и, хотя это деление довольно условно, можно считать, что каждой области соответствует вполне определенный молекулярный спектр. Перечислим спектральные области и отвечающие им спектры в порядке увеличения частоты излучения:

1. **Микроволновая область:** $\nu = 10^{10} \div 10^{12} \text{ с}^{-1}$. Вращательная спектроскопия. Вращательные спектры связаны с движением молекулы как целого, происходящим без изменения положения центра масс (вращение).

** При исследовании строения и свойств молекул наряду с оптическими спектрами используют и другие виды спектроскопии, такие, например, как масс-спектрометрия, фотоэлектронная спектроскопия и др.

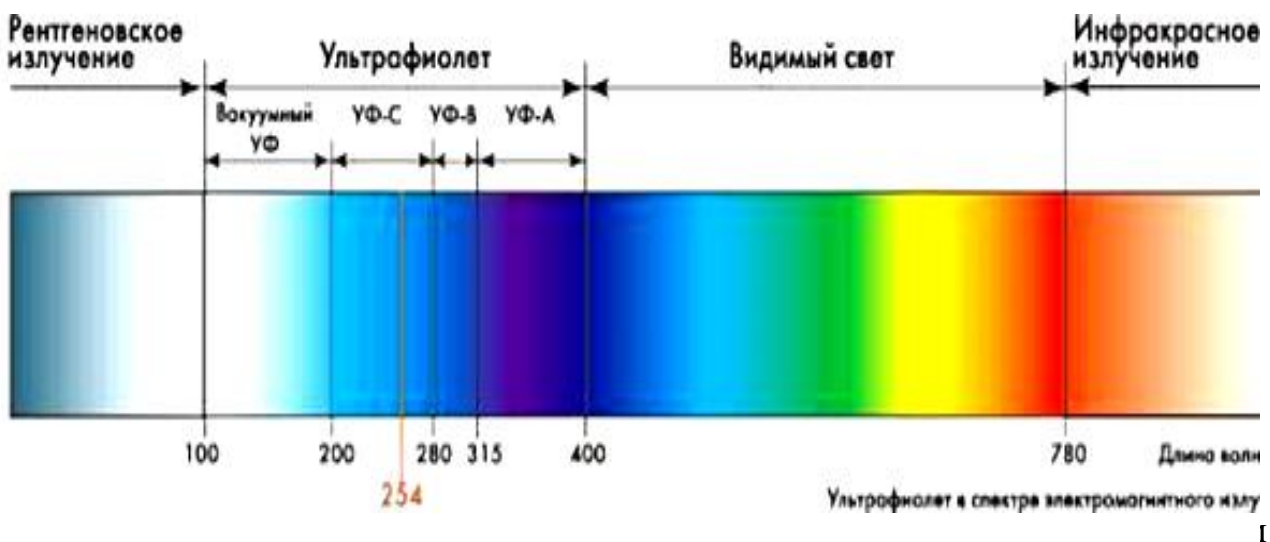
2. **Инфракрасная область:** $\nu=10^{12}\div 10^{14}$ с⁻¹. Колебательная спектроскопия. Колебательные спектры имеют место при изменении взаимного расположения атомов в молекуле.

3. **Видимая и ультрафиолетовая области:** $\nu=10^{14}\div 10^{16}$ с⁻¹. Спектроскопия электронных переходов. Электронные спектры возникают при изменении распределения электронной плотности.

4. **Рентгеновская область:** $\nu=10^{16}\div 10^{18}$ с⁻¹. Рентгеноскопия. Переходы происходят между уровнями, отвечающими внутренним электронам молекулы.

5. **Гамма-лучевая область:** $\nu=10^{18}\div 10^{20}$ с⁻¹. Гамма – спектроскопия. Изменения энергий связаны с перестройкой ядер.

Шкала электромагнитного спектра по длине волны и области их расположения приведена на рис.1.



Радиочастотная область	Микроволновая область	Инфракрасная область	Видимая область	Ультрафиолетовая область	Рентгеновское излучение	Область γ -излучения
Вращательный спектр			Колебательно-вращательный спектр		Электронный спектр	

Рис. 1. Схема и длины волн границ областей электромагнитного спектра

Если молекула вещества поглощает излучение с частотой ν , то её энергия становится на $\Delta E=h\nu$ выше энергии основного состояния. Возбужденные молекулы нестабильны, поэтому они быстро дезактивируются. Один из путей дезактивации связан со способностью возбужденных молекул излучать кванты света с той же частотой ν и за счет этого возвращаться в исходное состояние.

Но, если поглощение квантов энергии происходит из направленного пучка ЭМИ, то высвобождающаяся энергия рассеивается по всем направлениям. Если частоты рассеянного света регистрировать, то в дополнение к абсорбционному спектру поглощения можно наблюдать спектр комбинационного рассеяния (КР-спектр). Последний является разновидностью эмиссионного молекулярного спектра, он расположен в видимой области и по информативности его следует относить к вращательной и колебательной спектроскопии.

1.3. Регистрация молекулярных спектров

Для регистрации спектров используются современные приборы – спектрометры, в которых световые сигналы преобразуются в электрические, что позволяет производить автоматическую запись спектра. Конструкции спектрометров, предназначенных для различных областей ЭМИ, существенно отличаются друг от друга, тем не менее можно выделить основные узлы, которые являются общими для всех типов спектрометров. К ним относятся:

1. *Источник возбуждающего излучения.* Обычно это различного рода электрические лампы, обладающие сплошным спектром с широким диапазоном частот – лампы "белого" света, штифт Нернста, глобар; либо источники монохроматического излучения – клистрон, ртутная лампа, лазер и пр.

2. *Кювета.* Это специальное устройство, предназначенное для заполнения газообразным или жидким исследуемым образцом. Твердые образцы довольно часто исследуют в виде таблеток, пленок, порошков.

3. *Анализатор.* Он разлагает сплошной спектр на его монохроматические составляющие. Основным элементом анализатора является диспергирующая система – призма или дифракционная решетка.

4. *Детектор* – приемник излучения, преобразующий лучистую энергию в электрическую. Как правило, это – фотоэлементы, фотоумножители, фотосопротивления, болометры.

5. *Регистратор.* Процесс регистрации спектров в конечном счете сводится к усилению и регистрации электрических сигналов, возникающих в детекторе под действием падающего излучения. В современных спектрометрах регистрирующее устройство совмещается с автоматической визуализацией спектра на экране дисплея и автоматической обработкой спектра с использованием специально разработанных программ.

На рис.2 показана схема абсорбционного спектрометра, который может быть использован для снятия спектров в инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой областях спектра.

Излучение источника "белого" света направляется фокусирующим устройством, например, линзой на кювету с образцом. После кюветы свет проходит через анализатор, который производит разделение излучения по частотам. На детектор в заданный момент времени попадает излучение с определенной частотой. Регистрирующий выходной сигнал с детектора, синхронизирован с анализатором таким образом, чтобы каждому значению

частоты соответствовала величина поглощения энергии на этой частоте. В абсорбционных спектрометрах для микроволновой и радиочастотной областей используют источник монохроматического излучения. В этом случае уже не требуется никакого анализатора, так как роль анализатора выполняет сам источник возбуждения. Оригинальной является и система фокусировки излучения, падающего на кювету. Направленный пучок получают не с помощью линз, а путем использования волноводов – полых медных или серебряных трубок специального устройства.

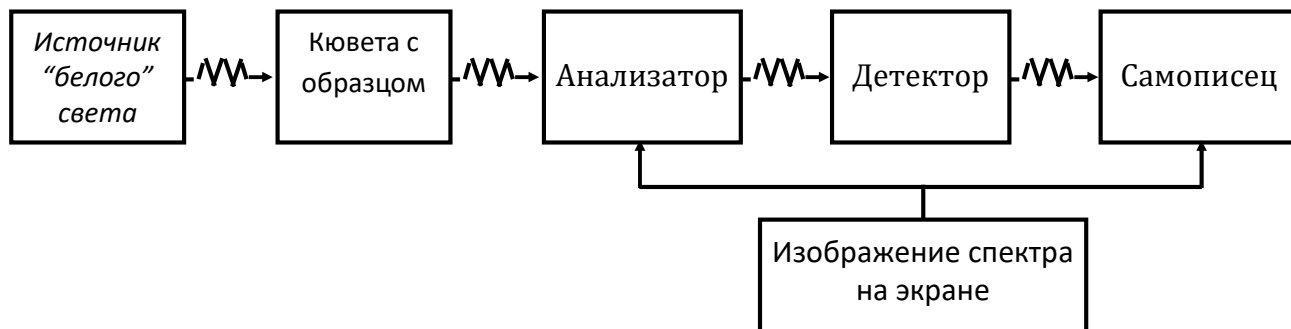


Рис. 2. Блок-схема абсорбционного спектрометра

Свои особенности имеют эмиссионные спектрометры. Принцип действия этих приборов отличается тем, что в них образец после возбуждения сам является источником излучения. Очень важно, чтобы на детектор попадало только это излучение, а попадание пучка возбуждающего света должно быть исключено. С этой целью источник возбуждения и детектор располагают под прямым углом (рис.3).

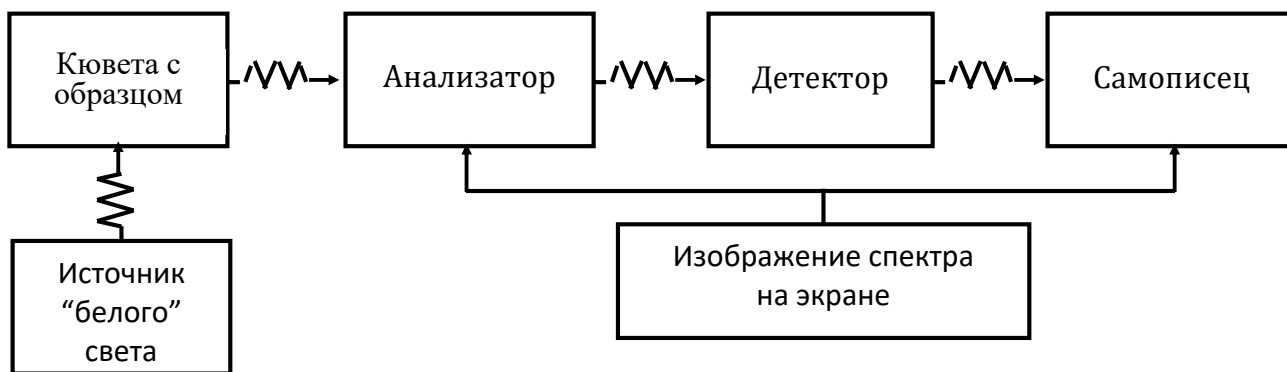


Рис. 3. Блок-схема эмиссионного спектрометра

При получении фотоэлектронных спектров пучок электронов, полученных при ионизации молекул, с помощью электрического или магнитного поля разделяется на группы с одинаковой энергией, а число электронов фиксируется в форме тока, получаемого с помощью электронных усилителей. Ниже приведены примеры некоторых современных моделей спектрофотометров, используемых для получения различных видов спектров.

**Примеры современных моделей спектрофотометров,
используемых для получения различных видов спектров**



Универсальный спектрофотометр
«Agilent Cary-60» для решения
различных экспериментальных задач



ИК-спектрофотометр «Genesis-20»



ИК-спектрофотометр «Cary-100 Scan»



ЭПР-спектрометр «ELEXSYS-680»



ЯМР-спектрометр «AVANCE-500»

2. ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ

В настоящее время спектральные методы исследования применяются во всех областях химии и смежных с ней науках, что будет рассмотрено в последующих разделах пособия.

Вращательные спектры возникают при возбуждении в молекуле внутримолекулярного вращательного движения вокруг оси, проходящей через центр тяжести молекулы. Так как скорость вращательного движения связана с расстоянием от оси вращения до центра масс и моментом инерции, то параметры вращательных спектров непосредственно связаны с такими молекулярными постоянными, как момент инерции и межъядерное расстояние. Чисто вращательные спектры возникают при поглощении квантов света с низкой энергией, которые не вызывают изменения энергии колебания ядер молекулы и, тем более, возбуждения электронных переходов. Слева приведен

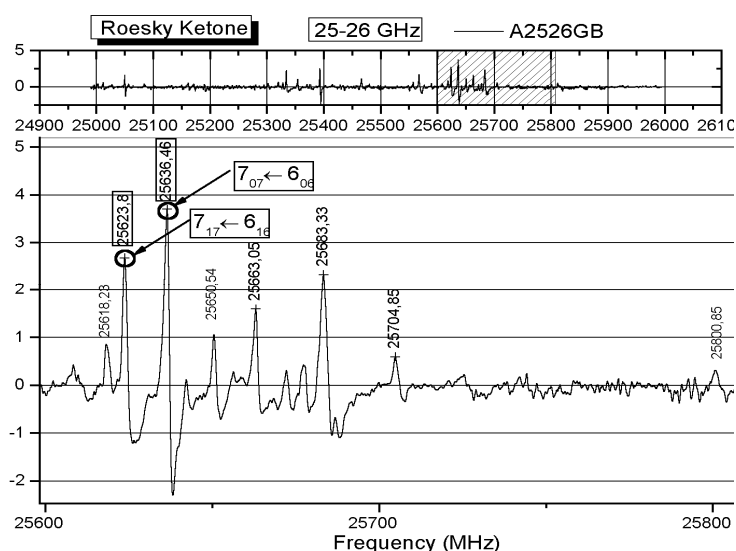


Рис. 4. Участок вращательного спектра 5-оксо-1,3,2,4-дитиadiaзола (Roesky's ketone): J. Mol. Struct., 978 (2010)147.

пример вращательного спектра. Необходимо отметить, что поглощение квантов света с возбуждением вращательного движения возможно только в том случае, если молекула имеет постоянный дипольный момент.

Решение уравнения Шрёдингера с учетом выражения внутренней энергии в приближении жесткого ротатора дает выражение (4) для расчета энергий состояний во вращательном спектре:

$$E_{вр} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1) \quad (4)$$

где $E_{вр}$ – энергия вращательного движения на j -м вращательном уровне; I – момент инерции молекулы, $\text{кг} \cdot \text{м}^2$.

Величина j в уравнении (4) представляет собой вращательное квантовое число, которое определяет энергию вращательных состояний молекулы и принимает целочисленные значения: 0, 1, 2, 3 и т.д.

Для вращательных спектров существует правило отбора, которое определяет вероятность вращательных переходов. По правилу отбора $\Delta j = \pm 1$, то есть переходы возможны только между соседними вращательными уровнями.

Так как момент инерции молекулы является молекулярной постоянной, то уравнение (4) целесообразно записать в виде:

$$E_{\text{вр}} = B \cdot j(j+1), \quad (5)$$

где B – вращательная постоянная молекулы, Дж.

Как следует из уравнения (5), с увеличением вращательного квантового числа энергия вращательных уровней возрастает:

$$j=0 \ E_0 = 0; \ j=1 \ E_1 = 2B; \ j=2 \ E_2 = 6B; \ j=3 \ E_3 = 12B \text{ и т.д.}$$

Схематично расположение вращательных уровней и возможные вращательные переходы в двухатомной молекуле приведены на рис.5.

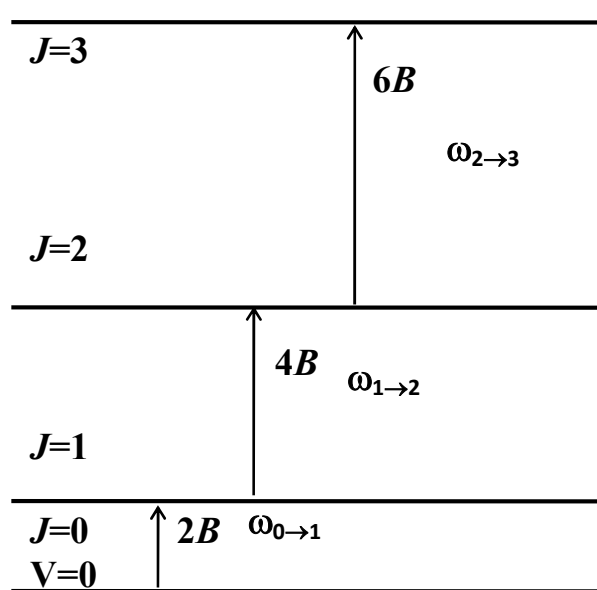


Рис. 5. Схема вращательных уровней двухатомной молекулы

Для перехода от энергетической шкалы к длинам волн λ_j и волновым числам линий спектра $\tilde{\nu}$ или ω_j рассмотрим вращательный переход с уровня j на уровень $j+1$.

Выразив энергии соответствующих уровней из уравнения (4) и используя соотношения (1), можно получить выражение для расчета волнового числа линии, соответствующей j -тому уровню вращательного спектра – уравнение (6):

$$\omega_j = \frac{h}{4\pi^2 I c} (j+1) = 2B'(j+1). \quad (6)$$

В уравнении (6) величина B' отвечает вращательной постоянной молекулы, имеющей размерность м^{-1} . Постоянные

B и B' связаны соотношением (7):

$$B = B' \cdot hc. \quad (7)$$

Из анализа уравнений (3) и (5) следует, что расстояние между линиями во вращательном спектре постоянно, так как разность волновых чисел соседних линий $\Delta\omega$ ($\Delta\tilde{\nu}$) равна $2B'$. Схема вращательного спектра приведена на рис.6.

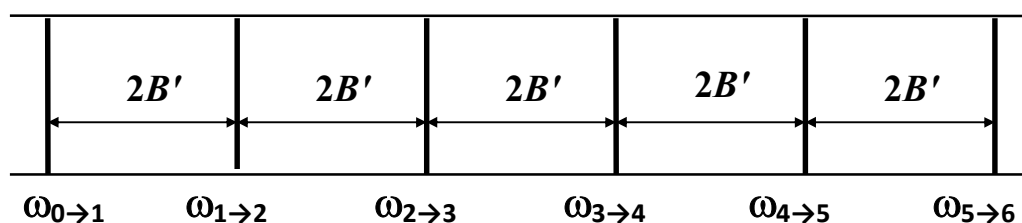


Рис. 6. Схема вращательного спектра двухатомной молекулы

Используя уравнения (3-6), зная вращательную постоянную B' , легко рассчитать момент инерции молекулы – I .

Известно, что момент инерции многоатомной молекулы равен сумме произведений масс атомов m_i на квадрат расстояния от оси вращения r_i :

$$I = \sum_i m_i r_i^2. \quad (8)$$

Для двухатомной молекулы:

$$I = \mu r_e^2, \quad (9)$$

где r_e – межъядерное расстояние, м; μ – приведенная масса молекулы:

$$\mu = \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2} m_0, \quad (10)$$

где a_1, a_2 – атомные массы элементов; m_0 – приведенная масса атома кислорода, равная $1,66 \cdot 10^{-27}$ кг.

Используя уравнения (9) и (10), рассчитывают равновесное межъядерное расстояние двухатомной молекулы.

Таким образом, вращательные спектры позволяют экспериментально определить важнейшие молекулярные постоянные – моменты инерции и равновесные межъядерные расстояния молекулы.

Молекулярные постоянные, рассчитанные по спектральным данным, являются основой не только расчета энергий вращения на различных квантовых уровнях, но и термодинамических данных. Используя положения статистической термодинамики, с высокой степенью точности можно рассчитать сумму по состояниям вращательного движения, вклад вращательной составляющей в теплоемкость вещества и пр.

Для получения вращательных спектров молекул может быть использован, например, спектрофотометр марки «Agilent Cary-60». Данная марка прибора и его модификации также предназначены для получения спектров и в других диапазонах длин волн, что позволяет решать экспериментальные задачи любой степени сложности.

3. КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МОЛЕКУЛ

Колебательная спектроскопия объединяет спектры поглощения в ИК-области электромагнитного излучения и спектры комбинационного рассеяния. Оба вида спектров связаны с колебаниями ядер и вращением молекул. Колебательная спектроскопия может быть использована для:

- исследования строения молекул и определения молекулярных параметров таких, как энергия диссоциации, частоты колебаний, моменты инерции молекул;
- решения задач структурной химии, в том числе исследования динамики образования и распада активированного комплекса в реальном масштабе времени;

- идентификации соединений, качественного и количественного анализа;
- контроля и управления химическими реакциями.

Информация о строении молекул, содержащаяся в спектрах, может быть получена только после их расшифровки на основе законов квантовой механики.

3.1. Колебательные спектры поглощения двухатомных молекул

Структура ИК-спектров двухатомной молекулы определяется величиной энергии и взаимным расположением колебательных и вращательных уровней молекулы, а также правилами отбора, определяющими возможность перехода молекул из одного энергетического состояния в другое. Величина колебательной энергии двухатомной молекулы, согласно квантовой механике в рамках модели ангармонического осциллятора, определяется уравнением:

$$E_V = hc \tilde{\nu}_e \left(V + \frac{1}{2} \right) - hc \tilde{\nu}_e x_e \left(V + \frac{1}{2} \right)^2, \quad (11)$$

где $\tilde{\nu}_e$ – собственная частота колебаний ядер молекулы, отнесенная к минимуму потенциальной кривой, м^{-1} ; x_e – коэффициент ангармоничности; $V=1,2,3\dots$ – колебательное квантовое число.

Расположение энергетических уровней и наиболее вероятные переходы иллюстрирует схема на рис.7.

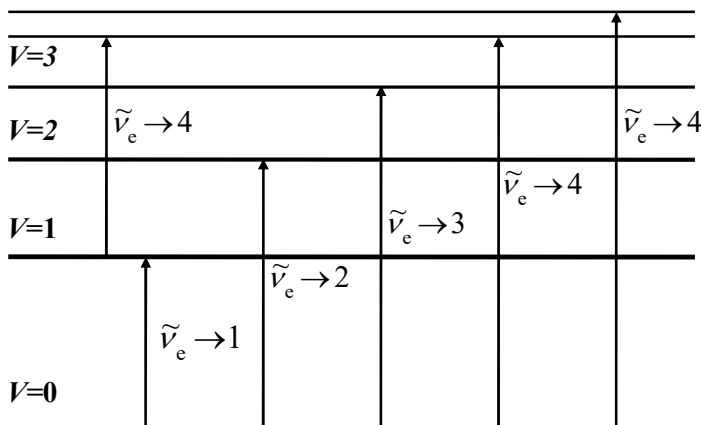


Рис. 7. Схема наиболее вероятных колебательных переходов

поэтому при малых v ($v=1, 2$) приближенно можно считать, что

$$E_{\text{кол}} = hc \nu_e \left(V + \frac{1}{2} \right). \quad (12)$$

Уравнение (12) отвечает энергии гармонических колебаний. Из физики известно, что для гармонического осциллятора сила, стремящаяся возвратить колеблющуюся систему в равновесное состояние с минимумом потенциальной энергии, определяется уравнением (13):

Из (11) следует, что колебательная энергия молекулы может принимать дискретный ряд значений. По порядку величины E_k равна $10^{-20} \div 10^{-19}$ Дж. Коэффициент ангармоничности характеризует отличие колебаний в реальной гетероядерной молекуле от колебаний гармонического осциллятора. Величина x_e для двухатомных молекул равна $0,01 \div 0,005$,

$$F = -k(r - r_e), \quad (13)$$

где r_e – равновесное расстояние между ядрами, m ; k – силовая постоянная, характеризующая "жесткость" химической связи, $\text{Н}\cdot\text{м}^{-1}$, $(r - r_e)$ – мгновенное отклонение от равновесного расстояния – r_e в процессе колебания ядер.

Из (13) вытекает, что потенциальная энергия гармонического осциллятора равна

$$U = \frac{1}{2} k(r - r_e)^2$$

и

$$\left(\frac{d^2 U}{dr^2} \right)_{r=r_e} = k.$$

Таким образом, k характеризует кривизну потенциальной кривой вблизи ее минимума. Из теории гармонических колебаний также следует, что k и $\tilde{\nu}_e$ связаны между собой уравнением (14):

$$\tilde{\nu}_e = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad (14)$$

где $\mu = a_1 \cdot a_2 / (a_1 + a_2)$ – приведенная масса двухатомной молекулы, кг.

Из (14) следует, что в ряду одноподобных молекул – $k \approx \text{const}$ –, тогда частота колебаний ядер тем меньше, чем больше приведенная масса молекулы, то есть тяжелые ядра колеблются с меньшей частотой. Из (14) легко рассчитать k , если известны $\tilde{\nu}_e$:

$$k = 4\pi^2 c^2 \tilde{\nu}_e^2 \mu. \quad (15)$$

Отклонение колебаний от гармонических возрастают с увеличением квантового числа V . При этом увеличивается энергия и амплитуда колебаний. При некотором значении $V = V_{\text{max}}$ амплитуда становится настолько большой, что молекула диссоциирует на два атома. Зависимость потенциальной энергии от межъядерного расстояния в этом случае можно аппроксимировать уравнением Морзе:

$$U(r) = D_e \left[1 - e^{-\beta(r - r_e)} \right]^2, \quad (16)$$

где β – постоянная для данной молекулы; r_e – равновесное межъядерное расстояние; D_e – энергия молекулы при $r \rightarrow \infty$, отсчитанная от минимума потенциальной кривой.

Потенциальная кривая двухатомной молекулы представлена на рис.8.

В соответствии с уравнением (11) и схемой на рис.7, расстояние между уровнями колебательной энергии постоянно уменьшается. Наименьшая энергия колебаний молекулы соответствует нулевому уровню, т.е. при $v=0$

$$E_0 = \frac{1}{2} h c \tilde{\nu}_e \quad (17)$$

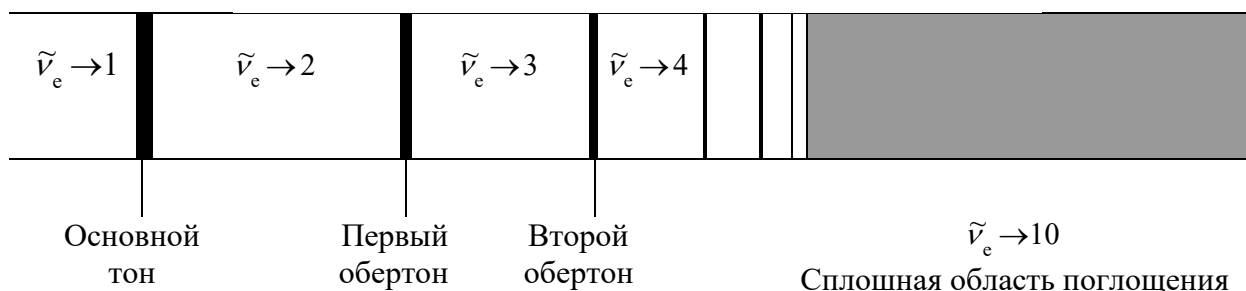
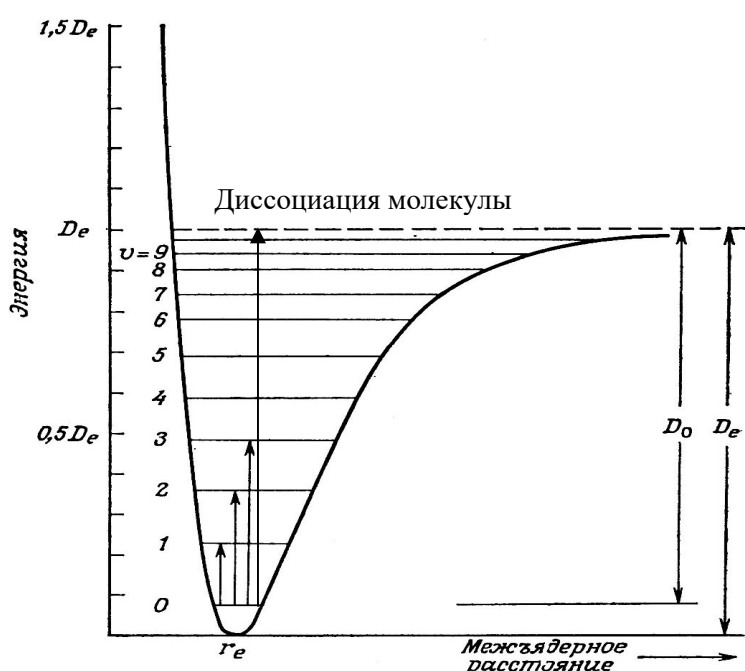


Рис. 8. Разрешенные уровни колебательной энергии для двухатомной молекулы. Стрелками указаны некоторые возможные переходы молекулы и схема колебательного спектра ангармонического осциллятора

E_0 называется нулевой энергией молекулы, а величина D_0 – энергией ее диссоциации. Связь между D_0 и D_e , как следует из рис.8, определяется соотношением $D_0 = D_e - E_0$, а величина D_e величинами $\tilde{\nu}_e$ и ангармоничностью ($\tilde{\nu}_e x$):

$$D_e = \frac{h c \tilde{\nu}_e^2}{4 \nu_e x} \quad (18)$$

Следует отметить, что при температурах до 500 К большинство двухатомных молекул (95÷99 %) находятся на нулевом колебательном уровне. Поэтому в дальнейшем целесообразно рассматривать переходы молекул только с $v''=0$ на $v'=1,2,3,4\dots$. Переход молекул на более высокие уровни совершается при поглощении квантов электромагнитного излучения с частотой, определяемой уравнением (12). Двухатомные молекулы могут поглощать ИК-излучение лишь в том случае, если они имеют дипольный момент –

гетероядерные молекулы, например, HCl, CO, NO. неполярные двухатомные молекулы в ИК-области не поглощают.

Из (11) следует, что разность энергий на нулевом и i -м энергетическом уровне определяется уравнением:

$$\Delta E_i = \nu'_i h \tilde{\nu}_e [1 - (\nu'_i + 1)x], \quad (19)$$

где $\nu'_i = 1, 2, 3 \dots$ – квантовое число верхнего уровня.

Подставив (19) в (13), получим

$$\tilde{\nu}_i = \nu'_i \tilde{\nu}_e [1 - (\nu'_i + 1)x]. \quad (20)$$

Если $\nu' = 1$, то $\tilde{\nu}_1 = \tilde{\nu}_e (1 - 2x)$ – частота кванта электромагнитного

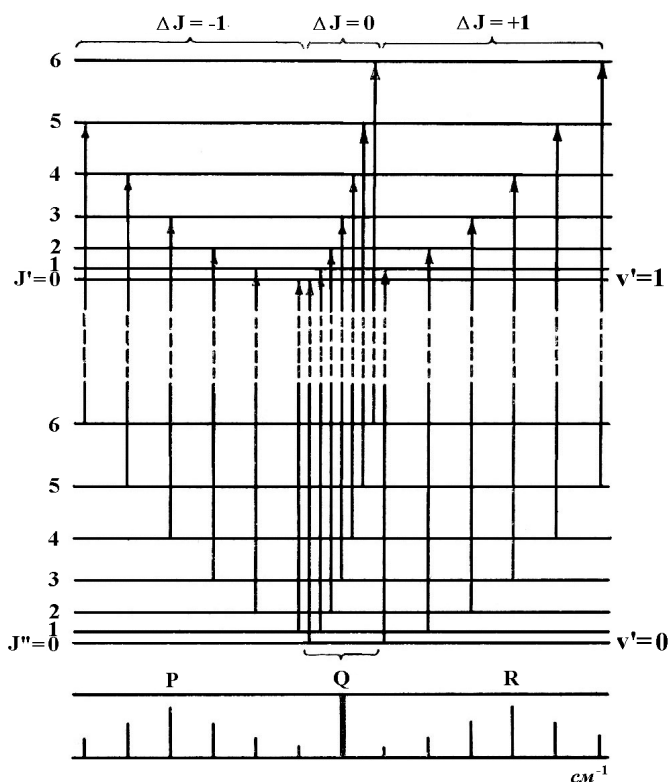


Рис. 9. Ряд переходов между колебательно-вращательными уровнями двухатомной молекулы

излучения, поглощаемого молекулой. При пропускании "белого" ИК-излучения через вещество в спектре возникает полоса поглощения с частотой, которая называется основным тоном. При переходе молекулы на уровень $\nu' = 2$ и $\nu' = 3$ в спектре появляются полосы поглощения с частотами:

$\tilde{\nu}_2 = 2\tilde{\nu}_e (1 - 3x)$ – первый обертон;

$\tilde{\nu}_3 = 3\tilde{\nu}_e (1 - 4x)$ – второй обертон и т.д.

При поглощении кванта ИК-излучения с $\tilde{\nu}_{\max}$ молекула приобретает энергию, необходимую для перевода ее на максимальный колебательный уровень – ν_{\max} , при этом она распадается на два атома.

При поглощении ИК-излучения возбуждаются не только колебательное, но и вращательное движение молекул. Система колебательных и вращательных энергетических уровней молекулы представлена на рис. 9, поэтому вблизи частот $\tilde{\nu}_1, \tilde{\nu}_2 \dots$ возникает ряд линий, которые при низкой разрешающей способности прибора сливаются в полосу с центром при $\tilde{\nu}_1, \tilde{\nu}_2, \tilde{\nu}_3 \dots$ В связи с этим колебательные спектры называются "полосатыми".

При получении вращательно-колебательного спектра при высокой разрешающей способности прибора тонкая вращательная структура основной полосы будет отвечать рис. 10, а. При недостаточной разрешающей

способности прибора спектр поглощения будет иметь вид, приведенный на рис. 10, б.

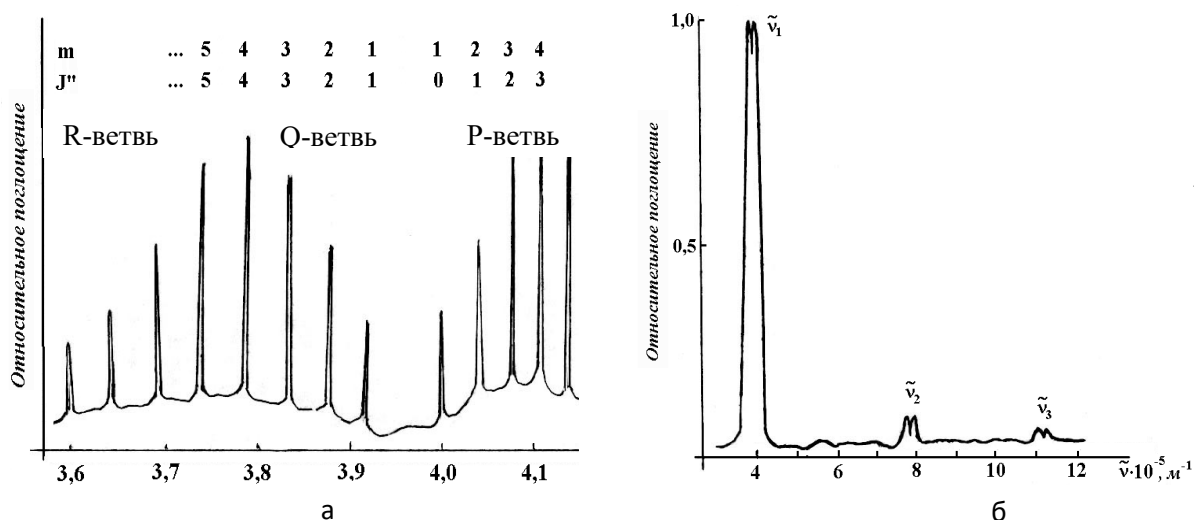


Рис. 10. Схема ИК-спектра молекулы **HF** при высокой (а) и низкой (б) разрешающей способности спектрографа

Возникновение тонкой вращательной структуры можно объяснить следующим образом. Согласно теории квантовой механики энергия вращательного движения двухатомной молекулы может быть представлена уравнением для "жесткого ротатора" (4), а молекулярные постоянные могут быть рассчитаны с использованием выражений (6), (9) и (10). Тогда суммарную энергию колебания и вращения, с учетом (9) и (11), можно представить уравнением (21):

$$E_{\text{кол}} = h\nu_c \left(V + \frac{1}{2} \right) - h\nu_c x_c \left(V + \frac{1}{2} \right)^2 = B_j(j+1). \quad (21)$$

Колебательно-вращательные переходы подчиняются правилу отбора: $\Delta v = \pm 1, 2, 3 \dots$, $\Delta J = \pm 1, 0$. Таким образом, любому переходу молекулы из одного колебательного состояния в другое, например с $V''=0$ на $V'=1$, отвечают 3 серии переходов: с $\Delta J = -1$, $\Delta J = +1$, $\Delta J = 0$, которые представлены на рис. 9.

Аналитическое выражение для частоты спектральных линий можно получить, используя правила отбора и уравнение (21), а также принимая, что B на нулевом и первом колебательных уровнях одинаковы (22):

$$\tilde{\nu}_i = \frac{\Delta E_{\text{к.в.}}}{hc} = \tilde{\nu}_c (1 - 2x) + B(J' - J'')(J' + J'' + 1). \quad (22)$$

Обозначим $\tilde{\nu}_c(1 - 2x)$ через $\tilde{\nu}_0$ – как основную частоту спектральной полосы. Учитывая, что при $\Delta J = -1$ или $J' - J'' = -1$ и $J' = J'' - 1$ из (22), получаем выражение (23) для $\tilde{\nu}_{i,p}$:

$$\tilde{\nu}_{i,p} = \tilde{\nu}_0 - 2BJ'', \quad (23)$$

где J'' принимает значения 1,2,3... – рис. 9. Серия линий, частоты которых меньше основной частоты, называется **P-ветвью**.

Если $\Delta J=+1$ и $J' = J''+1$, то

$$\tilde{\nu}_{i,R} = \tilde{\nu}_o + 2B(J''+1) \quad (24)$$

и J'' в этом случае принимает значения 0,1,2... – рис. 9. Серия линий, частоты которых больше основной частоты, называется **R-ветвью**. Если $\Delta J=0$, то $J'-J''=0$, $J'=J''$:

$$\tilde{\nu}_{i,Q} = \tilde{\nu}_o \cdot \quad (25)$$

Линия с частотой, равной частоте основной полосы колебательного спектра, называется **Q-ветвью**. Для молекул, у которых суммарный вращательный момент электронов относительно оси молекулы равен нулю, переход с $\Delta J=0$ запрещен и **Q-ветвь** отсутствует, например, для молекул CO и HCl. Для некоторых молекул, например NO, OH⁻, такие переходы разрешены, а **Q-ветвь** будет представлена совокупностью очень тесно расположенных линий. Уравнения (23) и (24) можно объединить в одно, если ввести постоянную $m=1,2,3...$

$$\tilde{\nu}_{i,R} = \tilde{\nu}_o \pm 2Bm, \quad (26)$$

где "-" соответствует **P-**, а "+" – **R-ветви**.

Значения частот линий в **R-** и **P-ветвях** при различных значениях m приведены в таблице 1.

Таблица 1

Частоты спектральных линий в **R-** и **P-ветвях**
колебательно-вращательной полосы поглощения

m	1	2	3	4
P-ветвь , $\tilde{\nu}_{i,P}$	$\tilde{\nu}_o - 2B$	$\tilde{\nu}_o - 4B$	$\tilde{\nu}_o - 6B$	$\tilde{\nu}_o - 8B$
R-ветвь , $\tilde{\nu}_{i,R}$	$\tilde{\nu}_o + 2B$	$\tilde{\nu}_o + 4B$	$\tilde{\nu}_o + 6B$	$\tilde{\nu}_o + 8B$
$\Delta\nu$	2B		2B	2B

На рис. 10, а квантовые числа нижнего уровня и m указаны около соответствующей спектральной линии. Видно, что разности частот соседних линий в каждой из ветвей при небольших значениях J'' примерно одинаковы и равны $2B$, а разность частот первых линий в **R-** и соответственно **P-ветви** равна $4B$.

Величина B лежит в пределах от 0,1 до 60 см⁻¹ и разность частот невелика по сравнению с $\tilde{\nu}_o$, поэтому при малой разрешающей способности они сливаются в сплошную полосу.

Если определить частоты спектральных линий и отнести их к соответствующим переходам, то легко рассчитать величину B :

$$B = \frac{\Delta \tilde{\nu}}{2}$$

и момент инерции

$$I = \frac{h}{8\pi^2 B} = \frac{h}{4\pi^2 \Delta \tilde{\nu}}. \quad (27)$$

С использованием выражения (9), зная приведенную массу (10), далее можно рассчитать межъядерное расстояние.

Основную частоту спектральной полосы или "*центр*" полосы легко рассчитать, разделив разность частот первых линий в **R**- и **P**-ветви на два:

$$\tilde{\nu}_0 = \frac{\tilde{\nu}_{1R} - \tilde{\nu}_{1P}}{2}. \quad (28)$$

Для HF $\tilde{\nu}_0 = 3960,64 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$.

Интенсивности поглощения для каждой линии в **R**- и **P**-ветви не одинаковы. Максимальное поглощение наблюдается для линий, отвечающих переходу с вращательного уровня J_m'' нижнего колебательного состояния ($v=0$) на $J_m''+1$ (**R-ветвь**) или $J_m''-1$ (**P-ветвь**) верхнего колебательного состояния ($v=1,2,3\dots$).

Свопоглощение, согласно закону Ламберта-Бугера-Беера, определяется коэффициентом поглощения ϵ . Последний пропорционален заселенности уровня, с которого совершается переход, или иначе, доле молекул с энергией, отвечающей данному вращательному уровню, а также вероятности перехода i , которая зависит от квантового числа J .

Согласно классическому закону распределения, заселенность, уровня пропорциональна множителю Больцмана:

$$e^{-\frac{E_j}{kT}} = e^{-\frac{BhJ(J+1)}{kT}}$$

и, следовательно, коэффициент свопоглощения ϵ будет пропорционален

$$\epsilon \sim i e^{-\frac{BhJ(J+1)}{kT}}. \quad (29)$$

Поскольку в данном случае важно знать лишь относительное свопоглощение, то абсолютное значение ϵ не имеет значения.

Из уравнения (29) следует, что для **R-ветви**

$$J_m'' = \left[\sqrt{\frac{kT}{2Bh}} - \frac{3}{2} \right], \quad (30)$$

а для **P-ветви**

$$J_m'' = \left[\sqrt{\frac{kT}{2Bh}} - \frac{1}{2} \right].$$

Подставив \mathbf{J}_m из (30) в (24), а из (32) в (23), получим, что

$$\nu_m = \nu_o \pm \left(\sqrt{\frac{kT}{2Bh}} - \frac{1}{2} \right) 2B \quad (31)$$

где знак "+" относится к **R-ветви**, а знак "-" – к **P-ветви**.

Из уравнений (30) и (31) следует, что частота линии с максимальной интенсивностью и квантовое число \mathbf{J}_m определяются вращательной постоянной и температурой, при которой получен ИК-спектр.

При внимательном рассмотрении спектра **HF** (рис. 9) можно видеть, что при больших значениях \mathbf{J} разность частот соседних линий уменьшается в **R-ветви** и увеличивается в **P-ветви**. Это явление характерно для спектров всех двухатомных молекул и объясняется влиянием колебаний на вращательное движение. Благодаря ангармоничности колебаний среднее межъядерное расстояние возрастает с увеличением колебательного квантового числа ν , следовательно, вращательная постоянная будет уменьшаться:

$$B_\nu = B_e - \alpha \left(\nu + \frac{1}{2} \right), \quad (32)$$

где B_e – вращательная постоянная в минимуме потенциальной кривой, α – параметр, учитывающий взаимодействие колебаний и вращения молекулы, m^{-1} , для

$$\nu=0 \quad B_0 = B_e - 1/2 \alpha ;$$

$$\nu=1 \quad B_1 = B_e - 3/2 \alpha ,$$

откуда следует, что $B_1 < B_0$ и $(B_1 + B_0) = 4 B_e \cdot \alpha$, а $(B_0 - B_1) = \alpha$.

С учетом указанных выше особенностей тонкой вращательной структуры частоты линий окончательно можно представить уравнениями:

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_{i,P} &= \tilde{\nu}_o - (B_0 + B_1) J_P'' - (B_0 - B_1) J_P''^2 & (\mathbf{J}_R''=0,1,2,3..) \\ \tilde{\nu}_{i,R} &= \tilde{\nu}_o + (B_0 + B_1) (J_R'' + 1) - (B_0 - B_1) (J_R'' + 1)^2 & (\mathbf{J}_R''=0,1,2,3..) \end{aligned} \quad (33)$$

Для удобства расчетов целесообразно в последних уравнениях ввести число m , которое равно \mathbf{J}_R'' для **P-ветви** и $(\mathbf{J}_R'' + 1)$ для **R-ветви**.

Тогда $m=1,2,3 \dots$ для обеих ветвей и

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_{i,P} &= \tilde{\nu}_o - (B_0 + B_1)m - (B_0 - B_1)m^2 , \\ \tilde{\nu}_{i,R} &= \tilde{\nu}_o + (B_0 + B_1)m - (B_0 - B_1)m^2 . \end{aligned} \quad (34)$$

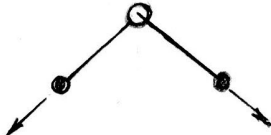
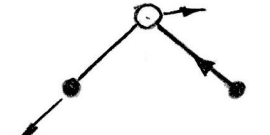
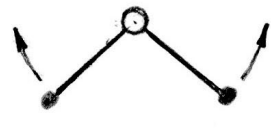
Из уравнений (34) вытекает, что с увеличением m третье слагаемое будет приводить к тому, что в **R-ветви** разность частот двух соседних линий будет уменьшаться, в этом случае второе и третье слагаемые имеют разные знаки, а в **P-ветви** будет увеличиваться, так как знаки двух последних слагаемых одинаковы.

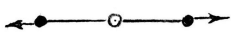
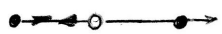
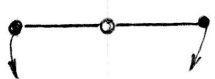
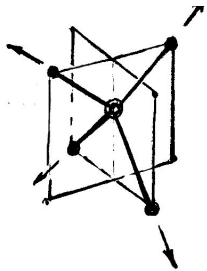
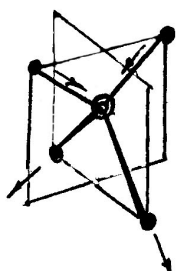
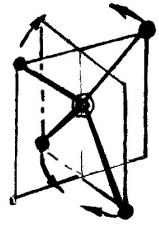
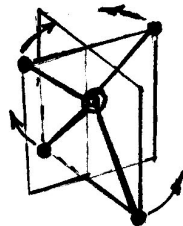
3.2. Колебания и ИК-спектры многоатомных молекул

Двухатомная молекула может колебаться лишь одним способом, а именно путем изменения межъядерного расстояния. В колебании многоатомных молекул участвуют все ядра атомов одновременно. При этом одни связи укорачиваются, другие удлиняются, также изменяются и углы между связями. Сложное колебательное движение многоатомных молекул можно разложить на нормальные колебания или *моды*. Нормальным называется такое колебание, когда все ядра молекулы движутся в одной фазе, а их колебания относительно равновесного состояния происходят с одной частотой $\tilde{\nu}_i$. Число нормальных колебаний (мод) или число колебательных степеней свободы молекулы f_k определяется числом атомов в молекуле n : для нелинейных молекул $f_k=3n-6$; для линейных молекул $f_k=3n-5$.

Если при нормальном колебании изменяется только длина связей, то такое колебание называется валентным. Колебание, сопровождающееся изменением углов между связями, называется деформационным. Валентные и деформационные колебания могут быть симметричными и антисимметричными. В первом случае поворот молекулы на 180° вокруг главной оси молекулы не меняет направление движения ядер молекулы. Во втором случае движение ядер меняется на противоположное. Примеры валентных и деформационных колебаний молекул H_2O , CO_2 и CCl_4 приведены в табл. 2.

Таблица 2

Молекула	Валентные колебания	
	Симметричное	Асимметричное
1	2	3
H_2O нелинейная $f_k=3$	 $\nu_1=3657,0 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$	 $\nu_2=3755,8 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$
	Деформационное колебание	
	Симметричное	Асимметричное
	 $\nu_3=1594,8 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$	—

1	2	3
Молекула	Валентные колебания	
	Симметричное	Ассимметричное
CO ₂ линейная f _к =4	 $\nu_1=1388,2 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$	 $\nu_2=2349,2 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$
	Деформационное колебание	
	Симметричное	Ассимметричное
	 $\nu_3=\nu_4=667,4 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$	—
Молекула	Валентные колебания	
	Симметричное	Ассимметричное
CCl ₄ нелинейная f _к =9	 $\nu_1=458 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$	 $\nu_2=\nu_3=\nu_4=775 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$
	Деформационное колебание	
	Симметричное	Ассимметричное
	 $\nu_5=\nu_6=218 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$	 $\nu_7=\nu_8=\nu_9=310 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$

Из табл. 2 следует, что для CO₂ и CCl₄ число различных частот не совпадает с общим числом колебаний. Такое положение обусловлено вырождением некоторых колебаний. Для молекулы CO₂ два деформационных колебания происходят в двух взаимно перпендикулярных плоскостях с одинаковой частотой. Для молекулы CCl₄ ассимметричные валентное и деформационные колебания вырождены трижды, а симметричное деформационное вырождено дважды. Следует отметить, что чем более симметрична молекула, тем больше степень вырождения колебаний.

Каждому нормальному колебанию соответствует своя система энергетических уровней. При поглощении кванта ИК-излучения возбуждается одно нормальное колебание, но лишь в том случае, если оно сопровождается изменением дипольного момента молекулы. Так, любое нормальное колебание молекулы воды сопровождается изменением дипольного момента, и все три колебания дают три полосы поглощения в ИК-спектре. Из четырех нормальных колебаний молекулы CO_2 только асимметричное и деформационное колебания сопровождаются возникновением дипольного момента. Поэтому диоксид углерода поглощает ИК-излучение с частотами $2349,16 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$ и $667,4 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$.

Симметричное колебание с частотой $1388,17 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$ не сопровождается возникновением дипольного момента, поэтому на этой частоте ИК-излучение диоксидом углерода не поглощается. Как принято говорить, колебание не активно в ИК-спектре. Четыреххлористый углерод поглощает ИК-излучение на частотах $775 \cdot 10^2$, $218 \cdot 10^2$ и $310 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$, а симметричное колебание с $\tilde{\nu}_1 = 458 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$ не активно в ИК-спектре. Частоты полос поглощения, отвечающих переходу с $\nu''=0$ на $\nu'=1$ i-го нормального колебания, активного в ИК-спектре, называются фундаментальными. Молекула CO_2 имеет две, а CCl_4 – три, указанные выше фундаментальные частоты. Обертоны имеют очень низкую интенсивность и не всегда проявляются в ИК-спектрах. Нормальные колебания многоатомных молекул отличаются еще и направлением изменения вектора дипольного момента относительно главной оси молекулы. Молекула CO_2 имеет бесконечное число осей второго порядка C_2 , которые проходят через атом углерода перпендикулярно линии, соединяющей ядра. При повороте на 360° вокруг этой оси молекула дважды переходит сама в себя.

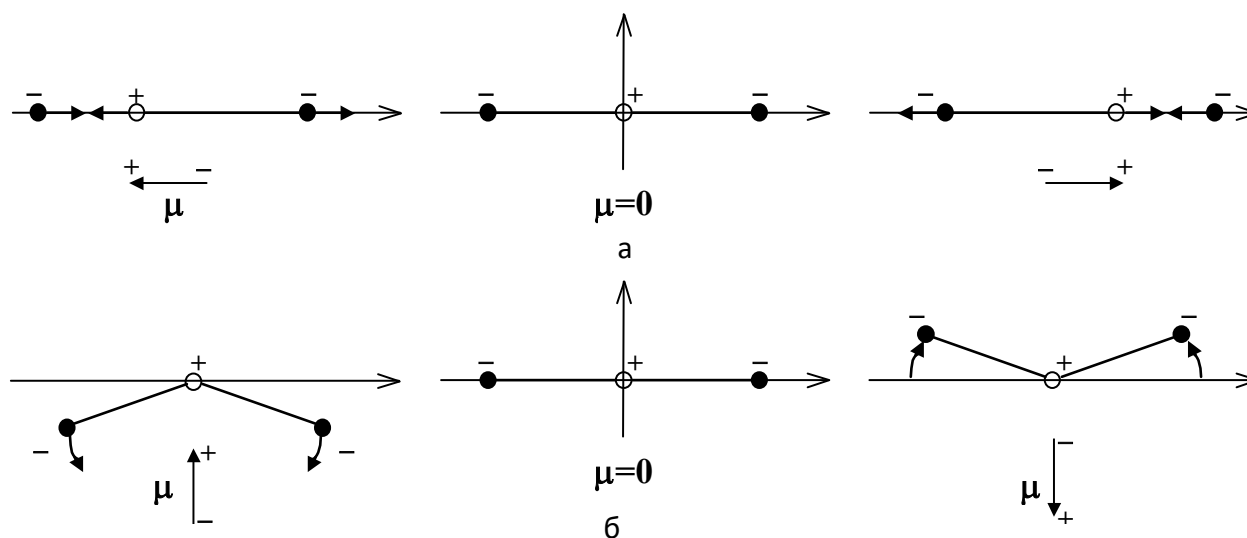


Рис. 11. Возникновение дипольного момента при колебаниях CO_2 :
а – параллельное (π); б – перпендикулярное колебание (σ).

Вторая ось совпадает с линией, соединяющей ядра молекулы. При вращении вокруг этой оси на любой угол положения молекулы будут тождественны. Это – ось бесконечного порядка C_∞ . Ось, имеющая наибольший порядок, считается главной осью молекулы, в данном случае – ось C_∞ .

При асимметричном колебании CO_2 ($\tilde{\nu}_2$) вектор дипольного момента меняется от 0 до μ , а его направление параллельно оси C_∞ , как это изображено схематично на рис. 11, а. Такое колебание называется параллельным (π). Деформационные колебания ($\tilde{\nu}_3, \tilde{\nu}_4$) вызывают появление дипольного момента, вектор которого перпендикулярен оси C_∞ – рис. 11, б. Такое колебание называется перпендикулярным (σ). Различие параллельных и перпендикулярных колебаний проявляется в тонкой вращательной структуре полос поглощения благодаря тому, что правила отбора для них различны. Так, например, для линейных многоатомных молекул для параллельных колебаний $\Delta J = \pm 1$ и тонкая вращательная структура представлена только **P-** и **R-ветвями**. Для перпендикулярных колебаний $\Delta J = \pm 1$ и 0, поэтому тонкая вращательная структура в этом случае представлена **P-, Q-, R-ветвями**.

В качестве примера на рис. 12 представлена тонкая вращательная структура полосы валентного и деформационного колебаний молекулы **HCN**.

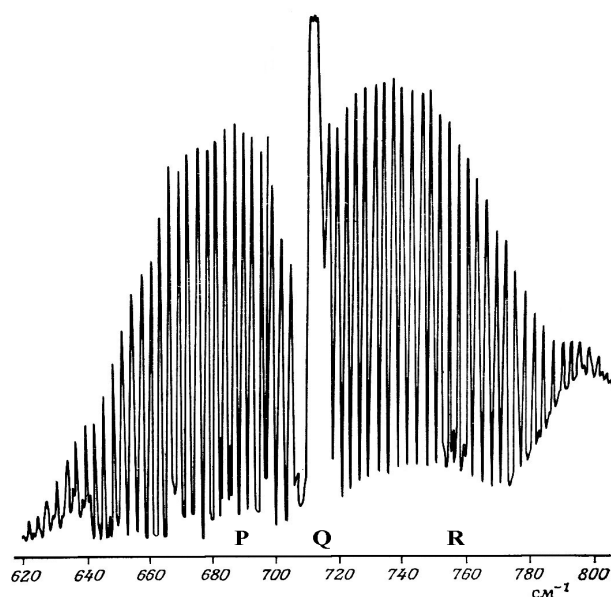
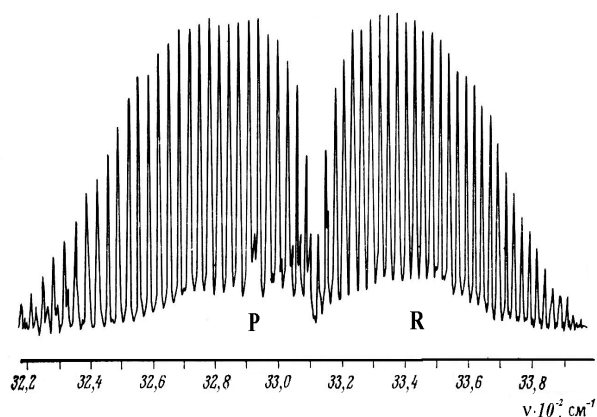


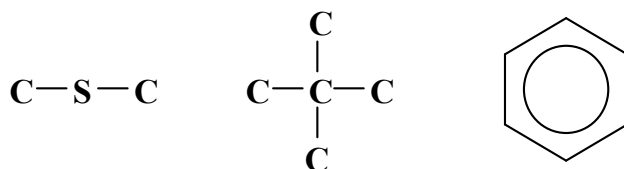
Рис. 12. Структура полос поглощения для валентного симметричного (а) и деформационного колебания (б) в спектре молекулы **HCN**

Из данных рис. 12 следует, что для молекулы **HCN** валентное колебание является параллельным, а деформационное – перпендикулярным. Для молекул, имеющих другое расположение ядер в пространстве, например, для молекул H_2O , NO_2 , SO_2 и др. правила отбора для вращательных переходов отличаются от таковых для линейных молекул. При этом деформационное колебание в молекуле H_2O будет параллельным, а асимметричное валентное – перпендикулярным, что находит отражение в тонкой структуре полосы поглощения для данного колебания.

Таким образом, по тонкой структуре полосы поглощения можно однозначно определить, является ли данное колебание параллельным или перпендикулярным. В зависимости от симметрии молекулы и числа ядер в молекуле параллельные и перпендикулярные колебания могут отвечать деформационным (симметричным, антисимметричным) или валентным (симметричным, антисимметричным).

Валентные и деформационные колебания могут быть идентифицированы в ИК-спектре по величине частот фундаментальных полос поглощения. Как правило, валентные колебания имеют значительно большие частоты по сравнению с деформационными. Например, частоты валентных колебаний в молекуле NH_3 равны $3337,2 \cdot 10^2$ и $3443,6 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$, а деформационных: $932,5 \cdot 10^2$ и $1626,1 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$. Это позволяет сделать заключение о типе колебаний, проявляющихся в ИК-спектрах. При этом следует иметь в виду, что частота колебаний существенно зависит еще и от массы ядер.

Как указывалось выше, в каждом нормальном колебании участвуют все ядра молекулы, но в одних случаях все ядра молекулы смещаются приблизительно на одинаковые расстояния, а в других, некоторые малые группы атомов смещаются значительно сильнее, чем остальные. По этому признаку все колебания подразделяются на два класса: скелетные колебания, которые затрагивают все ядра в одинаковой степени, и характеристические колебания, при которых сильные смещения испытывает лишь небольшая часть молекулы. Частоты скелетных колебаний находятся в области $1400 \div 1700 \text{ см}^{-1}$ и характерны для линейных, разветвленных или циклических структур. Каждая из приведенных ниже групп:



имеет несколько нормальных скелетных колебаний и, следовательно, несколько полос поглощения в ИК-области. Их взаимное расположение весьма характерно для данной молекулярной структуры, поэтому в спектроскопии ее называют областью "отпечатков пальцев". В этой области число полос, их взаимное расположение, а также относительная интенсивность чувствительны к заместителям. Так, например, полосы поглощения в области $1600 \div 2000 \text{ см}^{-1}$ соответствуют скелетным колебаниям бензольного кольца, а их число и взаимное расположение зависят от числа заместителей в бензольном кольце. Значения некоторых характеристических частот приведены в табл. 3.

Частоты характеристических колебаний в отдельных группах атомов мало зависят от строения остальной части молекулы. Так, частота валентного асимметричного колебания связи О-Н в молекуле воды ($\tilde{\nu} = 3756 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$) практически не меняется при переходе к спиртам или фенолам.

Данные табл. 3 иллюстрируют это положение для различных атомных групп и классов органических соединений. Поскольку характеристические колебания, как правило, проявляются в ИК-спектрах в виде полос поглощения, то, определив в ИК-спектре соединения частоты полос поглощения и используя таблицы, аналогичные табл. 3, можно судить о наличии в молекуле тех или иных отдельных функциональных групп.

Таблица 3

Характеристические частоты валентных колебаний
некоторых молекулярных групп и простых молекул

Группа	Соединения	Частоты $\tilde{\nu} \cdot 10^{-2} \text{ м}^{-1}$	Группа	Соединения	Частоты $\tilde{\nu} \cdot 10^{-2} \text{ м}^{-1}$
>C-C<	Этан Алканы	– 1000÷1200	–OH	H ₂ O (газ)	3657(s) 3756(as)
>C=C<	Этилен Алкены	1622 1640÷1650	–SH	Спирты H ₂ S	3600÷3700 2614(s) 2627(as)
$\text{—C}\equiv\text{C—}$	Ацетилен Алкины	1974 2200	–NH ₂	Тиоспирты NH ₃	2550÷2600 3337(s) 3443(as)
$\text{—C}\begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{matrix}$	Метан Алканы RCH ₃	2912(s) 3019(as) 2850÷2950	>C=O	Амины Кетоны	3200÷3500 1650÷1800
$\text{=C}\begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \\ \diagdown \end{matrix}$	Этилен Алкены	3026(s) 2990(as) 3010÷3050	>C-O	Спирты	1010÷1020
=C—H	Ацетилен Алкины	3294 3300÷3310	>C-Cl	CCl ₄ Cl-замещенные	775 750
			>C-J	J-замещенные	550
			>C-F	F-замещенные	1050

Выше шла речь об ИК-спектрах молекул, находящихся в газовой фазе. При растворении вещества на частоты колебаний его молекул влияет межмолекулярное взаимодействие, вызванное Ван-дер-Ваальсовыми силами, образованием донорно-акцепторной или водородной связей между молекулой растворителя и растворенного вещества. В растворах обычно происходит низкочастотный сдвиг максимумов колебательных полос поглощения, а также увеличение ширины и исчезновение тонкой вращательной структуры полосы поглощения.

Из-за взаимодействия молекул вещества с растворителем их первоначальная симметрия нарушается и, как следствие, нарушается строгость правил отбора. Благодаря этому, в спектре растворенного вещества появляются или значительно усиливаются запрещенные полосы поглощения.

Изменение частот полос поглощения наблюдается также при образовании водородной связи между молекулами растворенного вещества и растворителя.

Это явление можно проследить по спектрам этанола в области характеристической частоты колебания группы -ОН ($\tilde{\nu}=3620 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$). Спектры $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ получены в различных растворителях, рис. 13.

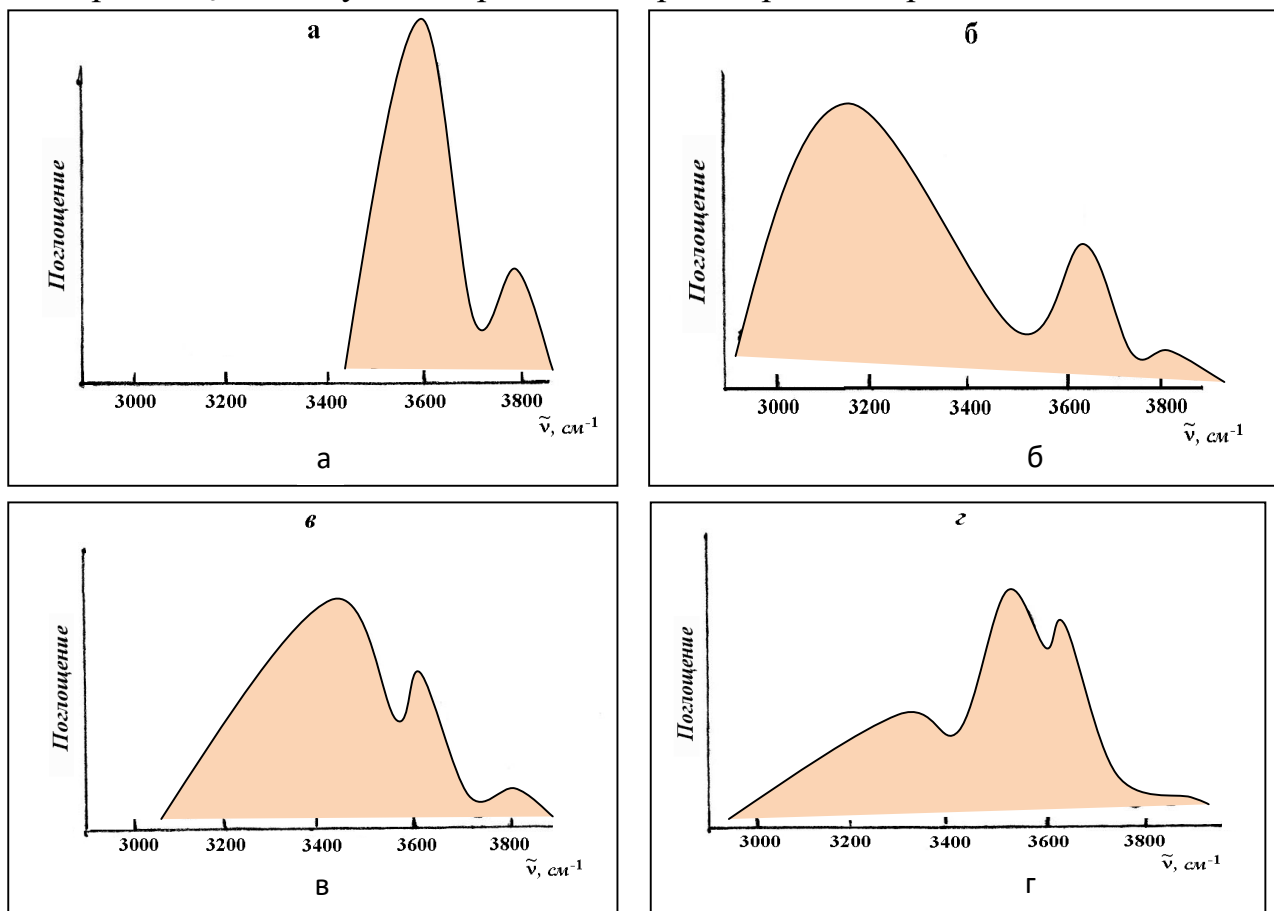


Рис. 13. Характеристическая полоса поглощения ОН-группы этанола в CCl_4 (а) и с добавками триэтиламина (б), ацетофенона (в), диэтиланилина (г)

В CCl_4 водородная связь с $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ не возникает, и полоса поглощения с $\tilde{\nu}=3620 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$ в спектре (а) не отличается от таковой в газовой фазе. С триэтиламино́м этанол образует прочную водородную связь через ОН-группу и образующиеся сольватные комплексы дают полосу поглощения с $\tilde{\nu}=3200 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$. Снижение количества "свободных" молекул спирта вызывает уменьшение интенсивности полосы с $\tilde{\nu} = 3620 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$. Ацетофенон образует слабую водородную связь с этанолом через карбонильную группу. Соответственно в спектре (в) частота полосы поглощения сольватного комплекса больше чем в первом случае $\tilde{\nu}=3400 \div 3500 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$. Диэтиланилин образует слабую водородную связь как через азот аминогруппы, так и за счет π -орбиталей бензольного кольца. Соответственно в спектре (г) образуются две полосы поглощения с $\tilde{\nu}=3550 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$ и с $\tilde{\nu}=3380 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$.

Таким образом, ИК-спектры позволяют исследовать сложные процессы взаимодействия молекул растворенного вещества с молекулами растворителя.

Можно отметить некоторые характерные особенности нормальных колебаний, что отражается и на характере получаемого спектра:

- 1). валентные колебания имеют большую частоту по сравнению с деформационными, если атомы, участвующие в колебании имеют приблизительно одинаковую массу;
- 2). валентное колебание имеет тем большую частоту, чем меньше масса атомов. Так частота колебания **C-Hal** увеличивается от **C-I** к **C-F** (табл. 3).
- 3). в зависимости от симметрии молекулы деформационные и валентные колебания могут быть как параллельными, так и перпендикулярными.

3.3. Техника эксперимента

Аппаратура для получения ИК-спектров в принципе не отличается от спектрометров для видимой и УФ-области, однако, имеются некоторые особенности в устройстве ИК-спектрометров.

1. В качестве источника ИК-излучения используются нити из тугоплавких сплавов металлов, силитовые или карборундовые стержни, которые нагреваются электрическим током до температуры "красного каления". Такие источники имеют максимум интенсивности "белого" излучения в ИК-области.

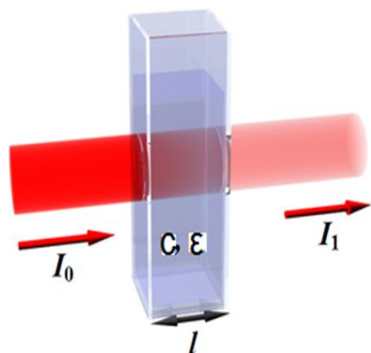
2. Приемниками ИК-излучения служат чувствительные термопары или болометры, в которых при нагревании возникает ЭДС, измеряемая чувствительными электронными приборами. Широко используются также фотопроводники, изменяющие сопротивление при поглощении ИК-излучения.

3. Вся оптическая система ИК-спектрометра, в том числе кювета для помещения исследуемого вещества, призмы или дифракционные решетки изготовлены из солей щелочных или щелочноземельных элементов (NaCl , KBr , CsF , CaF_2), прозрачных для ИК-излучения, так как стекло сильно поглощает ИК-излучение.

4. ИК-излучение сильно поглощается оксидом углерода и парами воды, имеющимися в воздухе, поэтому в спектре вещества появляются линии поглощения CO_2 и H_2O . Для исключения этого явления используют двухлучевые ИК-спектрометры. В этом случае ИК-излучение источника разделяется на два пучка: один из них фокусируется на образец, а другой проходит точно такой же путь, как и первый, но минуя образец. С помощью "оптического клина" и радиотехнических устройств проводится вычитание интенсивностей опорного и измерительного пучков. Тем самым исключают влияние на ИК-спектр исследуемого вещества той части поглощения, которая обусловлена CO_2 и H_2O . Для улучшения работы ИК-спектрометра его нередко продувают инертным газом.

4. СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Взаимодействие вещества с электромагнитным излучением не ограничивается его поглощением. При прохождении электромагнитного излучения через прозрачную среду небольшая его часть рассеивается.



При прохождении электромагнитного излучения через прозрачную среду небольшая его часть рассеивается. Если излучение монохроматично, то рассеянный свет (I_i) обычно имеет ту же частоту, что и падающий (I_0) на образец. Это так называемое релеевское рассеяние. Однако рассеянный свет дополнительно содержит излучение других дискретных частот, больших или меньших исходной. Этот вид рассеяния называют комбинационным рассеянием (КР), а распределение

интенсивности рассеянного излучения по частотам – КР-спектр.

КР связано со свойством молекул веществ образовывать под действием электрического поля наведенный (индуцированный) дипольный момент:

$$\mu_{\text{инд}} = \alpha E, \quad (35)$$

где $\mu_{\text{инд}}$ – наведенный (индуцированный) дипольный момент; E – напряженность приложенного поля; α – поляризуемость молекулы.

Величина поляризуемости молекул различна по отношению к их главной оси. Например, для двухатомной молекулы поляризуемость наибольшая в направлении оси молекулы (C_∞) и наименьшая в перпендикулярном по отношению к этой оси направлении. Колебания ядер в молекуле вызывают изменение поляризуемости. Так, увеличение длины связи в 2-х атомных молекулах приводит к увеличению поляризуемости и наоборот. Поэтому в постоянном электрическом поле наведенный дипольный момент будет осциллировать по величине и направлению с частотой ν_e :

$$\alpha = \alpha_0 + \beta \sin(2\pi\tilde{\nu}_e t), \quad (36)$$

где α_0 – поляризуемость молекулы в состоянии равновесия; $\beta = (d\alpha/dx)_{x=0}$ – множитель, характеризующий скорость изменения поляризуемости при колебании; ν_e – собственная частота колебаний молекулы, с^{-1} .

В постоянном поле индуцированный дипольный момент будет изменяться во времени согласно уравнениям (35) и (36). Если молекула помещена в переменное электромагнитное поле (свет) с частотой ν_0 , напряженность поля которого изменяется согласно уравнению:

$$E = E_0 \sin(2\pi\tilde{\nu}_0 t), \quad (37)$$

то индуцированный дипольный момент будет осциллировать по закону:

$$\mu_{\text{инд}} = (\alpha_0 + \beta \sin(2\pi\nu_e t)) E_0 \sin(2\pi\nu_0 t). \quad (38)$$

Согласно законам электродинамики, осциллирующий диполь сам является источником электромагнитного излучения с частотой, равной частоте осцилляций. Учитывая, что

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

уравнение (38) можно записать в форме

$$\mu_{\text{инд}} = \alpha_0 E_0 \sin(2\pi\nu_e t) + \frac{1}{2} \beta E_0 [\cos 2\pi(\nu_0 - \nu_e)t - \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_e)t]. \quad (39)$$

Из уравнения (39) следует, что осциллирующий диполь излучает на частоте, равной частоте падающего света ν_0 и на комбинированных частотах $\nu_0 - \nu_e$ и $\nu_0 + \nu_e$. Если колебания не влияют на поляризуемость, то $\beta=0$ и диполь излучает на частоте падающего света ν_0 и не дает линий с комбинированными частотами. Таким образом, для появления линий КР колебание должно вызывать изменение поляризуемости молекулы по величине или направлению. Линии в спектре с частотой

$$\nu_s = \nu_0 - \nu_e \quad (40)$$

называются Стоксовыми, а с частотой

$$\nu_{\text{ас}} = \nu_0 + \nu_e \quad (41)$$

– анти–Стоксовыми линиями.

Двухатомным молекулам присуще лишь одно колебание. Увеличение межъядерного расстояния приводит к росту поляризуемости молекулы, а при уменьшении расстояния между ядрами поляризуемость снижается. Таким образом, при $\mathbf{r}=\mathbf{r}_e$ $d\alpha/dr \neq 0$ и СКР двухатомных молекул будет представлен тремя линиями: Релевской, Стоксовой и анти-Стоксовой.

У полярных молекул, например, NaCl, HF, поляризуемость очень мало меняется при колебаниях, т.е. $d\alpha/dr \approx 0$, поэтому они не дают линий в СКР. В СКР активны только неполярные молекулы: H₂, O₂, N₂ и пр.

Многоатомные молекулы имеют несколько нормальных колебаний. Активными в КР-спектре будут лишь те, для которых $(d\alpha/dr)_{r=r_e} \neq 0$. В молекуле CO₂ имеется три типа нормальных колебаний. Различные возможные типы колебаний, связанные с изменением поляризуемости, изображены на нижеприведенной схеме (рис. 14). На рис. 14 по оси абсцисс отложена координата смещения от положения равновесия. Для валентных колебаний x является мерой растяжения (+) или сжатия (–), а для деформационных колебаний x – мера отклонения угла между связями от равновесного. Видно, что для симметричного валентного колебания $d\alpha/dx \neq 0$ при $x=0$, в то время как для асимметричного валентного колебания и деформационного колебания при $x=0$ $d\alpha/dx=0$.

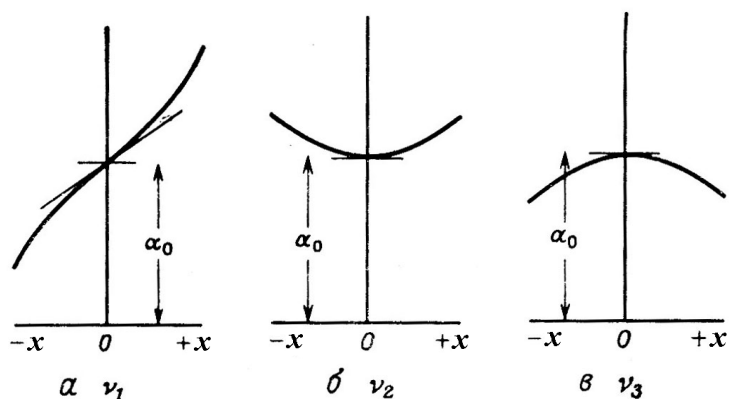


Рис. 14. Схема, иллюстрирующая возможные типы колебаний, связанные с изменением поляризуемости молекулы: симметричное валентное (а), деформационное (б), асимметричное валентное (в) колебания

Таким образом, активным в КР-спектре будет лишь одно симметричное валентное нормальное колебание молекулы CO_2 . Это колебание будет неактивно в ИК-спектре. Асимметричные валентные и деформационные колебания в молекуле CO_2 не будут проявляться в КР-спектре, но будут активны в ИК-спектре.

В молекуле воды все три колебания сопровождаются изменением α , при этом $d\alpha/dx \neq 0$ при $x=0$, поэтому они активны в КР-спектрах.

Величина $(d\alpha/dx)_{x=0}$ существенно зависит от типа колебания. Для симметричных колебаний $(d\alpha/dx)_{x=0}$ значительно больше, чем для асимметричных и деформационных колебаний. Поэтому интенсивность линий в СКР, отвечающих симметричным колебаниям, значительно выше интенсивности линий, соответствующих асимметричным и деформационным колебаниям. Это положение помогает отнести линии СКР к соответствующим нормальным колебаниям.

Правило отбора для СКР такое же, как и для ИК-спектров, а именно, $\Delta v = \pm 1, \pm 2 \dots$. Вероятность перехода с $v=0$ на $v=2, 3$ очень мала. Поскольку вероятность комбинационного рассеяния невелика, то линии, отвечающие обертонам, в СКР сливаются с фоном. В дальнейшем будут рассматриваться переходы молекул с $v=0$ на $v=1$ (стоксовы линии) и с $v=1$ на $v=0$ (антистоксовы линии). Поскольку число молекул, находящихся на уровне с $v=1$ очень мало, то интенсивность антистоксовых линий значительно ниже стоксовых. Согласно (30) и (31), частота стоксовых линий меньше частот антистоксовых, поэтому их легко различить на спектре комбинационного рассеяния. Таким образом, спектр комбинационного рассеяния выглядит достаточно просто даже для многоатомных молекул. Он состоит из серии сравнительно интенсивных линий с низкочастотной стороны от возбуждающей линии (релеевская линия) и менее интенсивной серии линий, симметрично расположенной первой, с высокочастотной стороны от релеевской. Расстояние от каждой из линий до центра релеевской линии дают частоты нормальных колебаний, активных в КР, с точностью до множителя $(1-2x)$:

$$v_e = v_0 - v_s, \quad (42)$$

$$v_e = v_0 - v_{as}.$$

Число стоксовых или анти-Стоксовых линий в спектре должно быть равно числу нормальных колебаний в молекуле, активных в КР. Однако при вырождении колебаний две или три линии, в зависимости от степени вырождения, будут сливаться в одну, а ее интенсивность соответственно увеличивается как в СКР, так и в ИКС.

4.1. Техника эксперимента при получении СКР

Спектроскопия КР является одним из видов эмиссионной спектроскопии, поэтому здесь используются обычные спектрометры, примеры которых приведены выше. Специфика техники состоит в устройстве осветителя для получения возбужденного СКР-излучения. Конструкция осветителя должна удовлетворять следующему требованию. Возбуждающее излучение должно быть монохроматическим. Так как интенсивность рассеянного света на два порядка меньше интенсивности возбуждающего излучения, то источник последнего должен быть достаточно мощным, чтобы зафиксировать рассеянный свет. В этом отношении для получения СКР идеально подходят лазеры. Обычно используется **He-Ne** и аргоновые лазеры, излучающее на длине волны 632,89 нм, соответствующей оранжевой области видимого спектра. До изобретения лазера для получения СКР использовалась ртутная лампа. Вторая особенность конструкции осветителя обеспечивает попадание в спектрометр только рассеянного света, т.к. на фоне мощного возбуждающего излучения невозможно зафиксировать слабые линии комбинационного рассеяния. Схема такого осветителя приведена ниже на рис. 15.

Конструкция такого осветителя обеспечивает многократное прохождение возбуждающего излучения через вещество и в то же время исключает попадание последнего в спектрометр. В спектрометре рассеянный свет разлагается в спектр с помощью системы призм или дифракционной решетки, который далее фиксируется на фотопластинку или с помощью фотоэлементов на ленте потенциометра. При наличии ЭВМ спектр записывается также в виде числовых значений частот максимумов излучения, а величины интенсивности линий выводятся на экран монитора.

Таким образом, на основании частот спектральных линий в колебательном спектре – основного тона, первого и второго обертонов, решением системы уравнений можно рассчитать энергетические характеристики связей в молекуле, собственные частоты колебаний ω_e , ангармоничность. Конструкция такого осветителя обеспечивает многократное прохождение возбуждающего излучения через вещество и в то же время исключает попадание последнего в спектрометр.

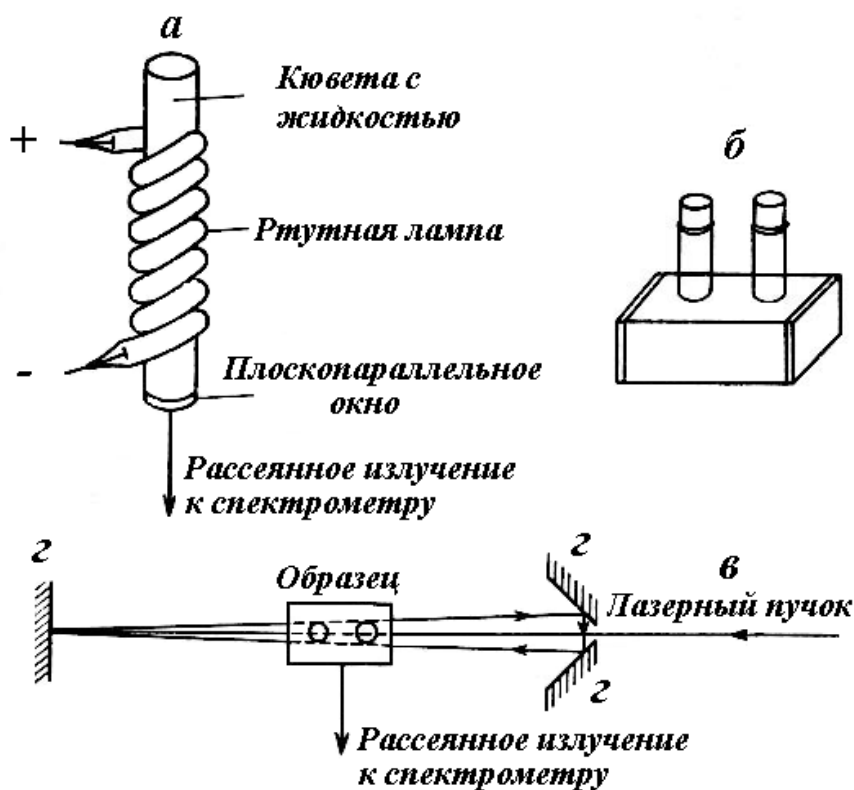


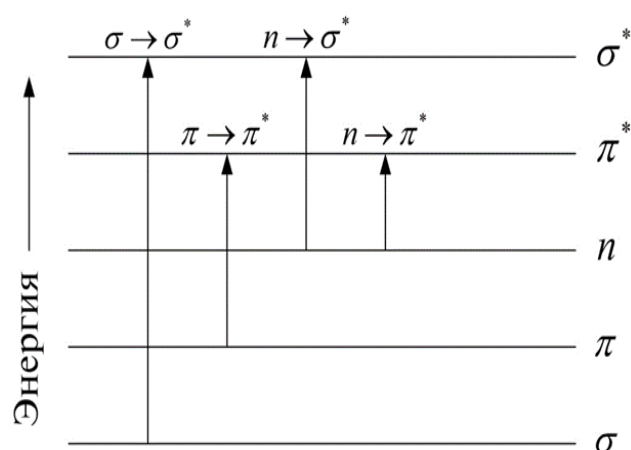
Рис. 15. Схема конструкций осветителей для возбуждения СКР:
 а – возбуждение СКР спиралевидной ртутной лампой; б – кювета для образца при лазерном возбуждении; в – схема конструкции осветителей с многократным прохождением лазерного пучка через кюветы; г – зеркала.

Инфракрасное излучение было открыто Уильямом Гершелем в 1800 г. Опыты по исследованию рассеяния света в конденсированных средах были начаты в Москве Григорием Самуиловичем Ландсбергом и Леонидом Исааковичем Мандельштамом с 1926 года. В то же время (в 1928 году) аналогичные опыты по изучению рассеяния света в жидкостях выполняли индийские физики Чандрасекхара Раман и Кариаманикам Кришнан. За открытие явления неупругого рассеяния света в 1930 году Раман был удостоен Нобелевской премии.

5. ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ

Электронные спектры возникают при переходе электрона с занятой молекулярной на свободную молекулярную орбиталь. Электронные переходы возбуждаются квантами высокой энергии, данные спектры лежат в видимой и ультрафиолетовых областях спектральной шкалы. В электронных спектрах активны как полярные, так и неполярные молекулы, что чрезвычайно важно при проведении различных физико-химических исследований. Электронные переходы всегда сопровождаются возбуждением колебательных и вращательных видов внутримолекулярных движений, поэтому электронный спектр представляет собой комплексный электронно-колебательно-вращательный переход.

С точки зрения квантовой химии, электронный спектр возникает при переходе электрона с колебательного уровня потенциальной кривой в основном состоянии на соответствующий уровень потенциальной кривой в возбужденном состоянии. Энергии электронных переходов существенно превышают энергии диссоциации реальных молекул, и поглощение квантов данной энергии должно сопровождаться их диссоциацией. Однако по *принципу Франка-Кондона* электронный переход совершается настолько быстро, что за



время перехода расстояния между ядрами не успевают изменяться. В результате этого диссоциация молекул в процессе возбуждения может и не происходить. Слева изображены возможные электронные переходы между различными орбиталями, а электронный спектр схематично представлен на рис. 16.

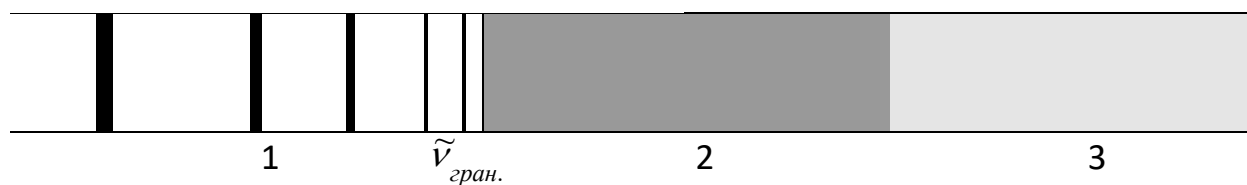


Рис. 16. Схема электронного спектра двухатомной молекулы.

Области: 1–полосатого; 2–сплошного поглощения; 3– непрерывного спектра; $\tilde{\nu}_{гран.}$ – граничное волновое число электронного перехода

Электронные переходы отражают переходы между связывающей и разрыхляющей "сигма"-орбиталями – (σ - σ'), связывающей и разрыхляющей "пи"-орбиталями, несвязывающей и разрыхляющими "сигма"- и "пи"-орбиталями соответственно (n - σ') и (n - π').

Вид электронного спектра зависит от взаимного расположения потенциальных кривых основного и возбужденного состояний молекулы. Если при поглощении кванта света молекула из основного состояния переходит на колебательный уровень возбужденного состояния, то в спектре появится полоса, отвечающая энергии поглощенного кванта, из сочетания этих полос образуется область полосатого спектра.

В случае, если при поглощении кванта света происходит диссоциация молекулы, то в спектре возникает граница схождения полос и области сплошного поглощения $\tilde{\nu}_{\text{ãäàí}}$, по которой можно определить энергию диссоциации молекулы.

Так как при диссоциации один из атомов образуется в возбужденном состоянии, то энергия диссоциации из электронных спектров рассчитывается по уравнению (43):

$$D_0 = h\tilde{\nu}_{\text{гран.}} - E_{\text{возб}}, \quad (43)$$

где $E_{\text{возб}}$ – энергия возбуждения атома.

Энергия, избыточная сверх энергии диссоциации молекулы, переходит в кинетическую энергию атомов, что определяет образование области непрерывного поглощения.

Изображения потенциальных кривых, иллюстрирующих **принцип Франка–Кондона** для различных ситуаций, приведены на рис.15.

На рис. 17 нижние потенциальные кривые относятся к основному, невозбужденному состоянию. Квантово-химическими расчетами показано, что при $\tilde{\nu}_0$ вероятность нахождения ядер в точках возврата очень мала. Наиболее вероятное расположение ядер вблизи равновесного расстояния.

Возбужденные электронные состояния характеризуются верхними потенциальными кривыми. В первых двух случаях это устойчивые электронные состояния, поскольку их потенциальные кривые имеют минимум. В последнем случае минимум на потенциальной кривой отсутствует – это состояние называется отталкивательным. Рассмотрим различные варианты энергетических переходов, приведенных на рис. 17:

– в случае **варианта а**: молекула в возбужденном состоянии имеет то же равновесное межъядерное расстояние, что и в основном. Такой переход является наиболее вероятным, и ему будет соответствовать наиболее интенсивная полоса в спектре. Разность энергий ($E-E'$) для перехода [0–0] наименьшая. Имеется некоторая вероятность переходов [1–0], [2–0] и т.д., однако она быстро уменьшается, и интенсивность линий быстро падает с ростом $\tilde{\nu}' \rightarrow \tilde{\nu}''$;

– в случае **варианта б**: молекула в возбужденном состоянии имеет большее равновесное расстояние, чем в основном. Переходы из состояния,

характеризующегося $\tilde{\nu}_0 = 0$, могут происходить на уровни с относительно высокими значениями $\tilde{\nu}'$, а также в состояния, энергия которых превышает энергию диссоциации возбужденной молекулы, что будет сопровождаться диссоциацией возбужденной молекулы на атомы. Избыточная энергия в этом случае перейдет в кинетическую энергию атомов, которая не квантуется, поэтому в спектре будет наблюдаться область схождения полос или область континуума.

– в случае **варианта в**: верхнее электронное состояние отталкивательное, поэтому любой электронный переход будет вызывать диссоциацию возбужденной молекулы. В спектре это вызовет возникновение только сплошной области поглощения. Интенсивность поглощения будет проходить через максимум, так как наиболее вероятен переход из состояния с $r' = r_0''$, а переходы с $r' \leq r_0''$ или $r' \geq r_0''$ являются менее вероятными.

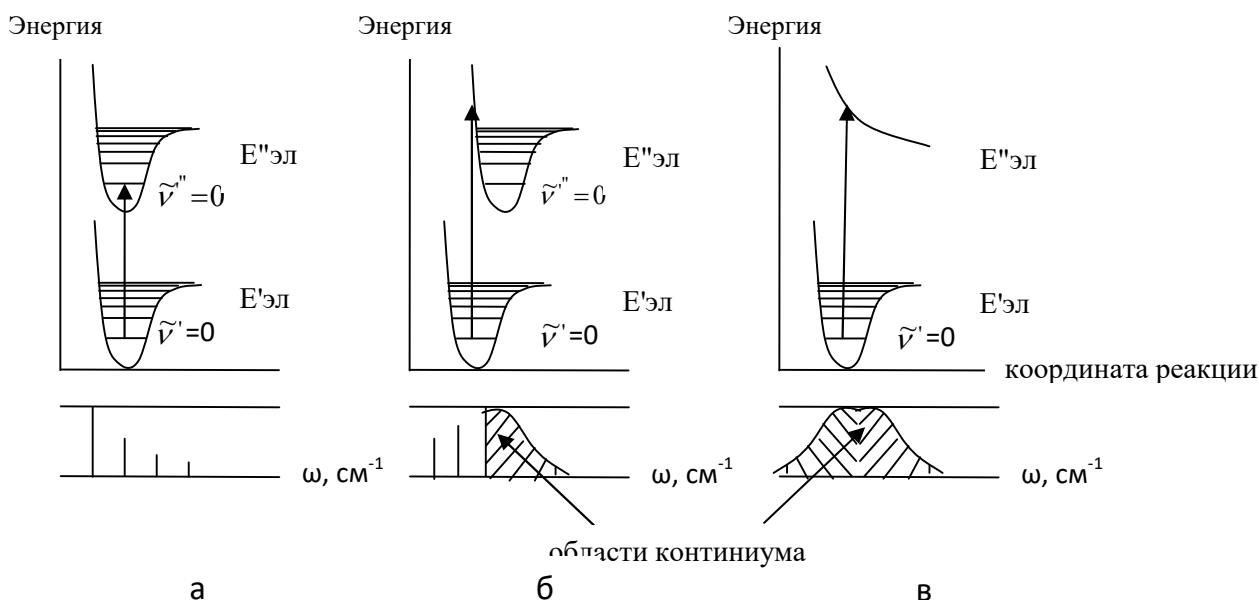


Рис. 17. Демонстрация принципа Франка–Кондона для различных ситуаций

Таким образом, любой переход имеет конечную вероятность. Однако в реальных условиях при температурах ниже 500 К практически все молекулы находятся в основном электронном состоянии и на самом низшем колебательном уровне. Набор возможных переходов, так как при каждом переходе величина $\tilde{\nu}'$ меняется на единицу, в целом называют " $\tilde{\nu}'$ -прогрессией".

Электронные спектры позволяют проводить комплексные исследования различных физико-химических свойств веществ и соединений, а также механизмов протекания различных химических реакций.

Изучение электронного спектра позволяет с высокой точностью определять все молекулярные постоянные, связанные с колебательным движением ядер, как для основного, так и возбужденного состояния молекулы.

Последнее наиболее ценно, так как из-за короткого "времени жизни" большого числа молекул в возбужденном состоянии получить подобную информацию с использованием других методов анализа не удастся.

**Грубая структура электронного спектра.
Расчет молекулярных постоянных**

Если пренебречь вращательными переходами молекул и рассмотреть электронный переход в совокупности с колебательным, то изменение полной энергии молекулы составит

$$\Delta E = (E''_{эл} - E'_{эл}) + (E''_{кол} - E'_{кол}). \quad (44)$$

Используя формулу для колебательной энергии (11) и учитывая (44), можно получить уравнение для волнового числа полосы, отвечающей электронно-колебательному переходу [$V' = 0$]:

$$\nu_V = \nu_{эл} + \left[\nu'_e \left(V + \frac{1}{2} \right) - \nu'_e x'_e \left(V + \frac{1}{2} \right)^2 - \frac{1}{2} \nu'_e + \frac{1}{4} \nu'_e x'_e \right]. \quad (45)$$

Для полосы электронно-колебательного перехода [$V' + 1 = 0$] волновое число примет значение

$$\nu_{V+1} = \nu_{эл} + \left[\nu'_e \left(V + \frac{1}{2} \right) - \nu'_e x'_e \left(V + \frac{3}{2} \right)^2 - \frac{1}{2} \nu'_e + \frac{1}{4} \nu'_e x'_e \right]. \quad (46)$$

Так как выражения (45) и (46) относятся к одной V' – прогрессии, значение $\tilde{\nu}_{эл}$ в них одинаково, а разность волновых чисел составит

$$\Delta \nu_{сосед} = \Delta \nu_{V+1} - \Delta \nu_V = \nu'_e - 2\nu'_e x'_e (V+1). \quad (47)$$

Из уравнения (47) следует, что с ростом волнового числа разница частот соседних уменьшается, то есть грубая структура электронного спектра должна отвечать системе сходящихся полос (рис. 16). Как показывает опыт, для широкого круга веществ такая картина наблюдается, но для ряда молекул, например, Br_2 , I_2 , наряду с областью сходящихся полос наблюдается и область континуума.

Общий метод расчета молекулярных постоянных по данным электронного спектра основан на выборе 5÷6 полос прогрессии и решении системы уравнений с соответствующим числом неизвестных. В результате получают значения максимального колебательного квантового числа, энергии диссоциации, силовой постоянной и пр. [см., например, уравнения (15) и (18)].

При наличии тонкой структуры вращательно-колебательно-электронной полосы возможен расчет вращательных постоянных молекул, который проводится аналогично, как и по данным вращательно-колебательной полосы, изложенный выше.

Согласно уравнению (47), $\Delta \nu_{\text{сосед}} = f(V)$ должна отвечать линейной зависимости, однако это справедливо для различных молекул до определенного значения квантового числа. Так, например, для молекулы Br_2 линейность сохраняется до значения $V=16$, что объясняется тем, что вклад от членов третьего и четвертого порядков становится весьма существенным. Вследствие этого величина $\Delta \tilde{\nu}_{\text{сосед}}$ уменьшается быстрее, чем это следует из уравнения (47). При $V \rightarrow V_{\text{макс}} \Delta \tilde{\nu}_{\text{сосед}} \rightarrow 0$, тогда экстраполяцией графической зависимости $\Delta \tilde{\nu}_{\text{сосед}} = f(\tilde{\nu})$ до пересечения с осью абсцисс можно найти

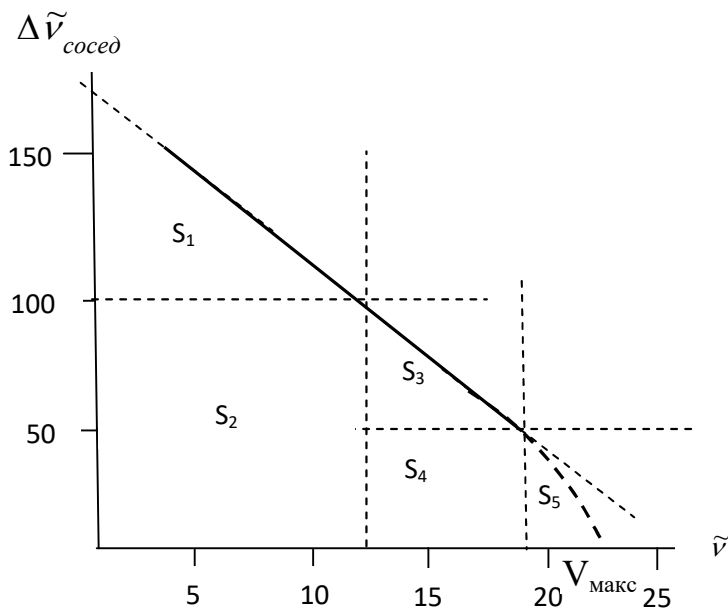


Рис. 18. Определение молекулярных параметров по методу Берджи–Шпонера для молекулы Br_2

линейного участка связан с ангармоничностью молекулы: $\text{tg } \alpha = -2\tilde{\nu}'_e x'_e$. Для молекулы Br_2 было найдено

$$\tilde{\nu}'_e = 153 \text{ см}^{-1}; -2\tilde{\nu}'_e x'_e = 5,5 \text{ см}^{-1}; x'_e = 0,018; V_{\text{макс}} = 153.$$

Используя выражения (18) и (15), можно рассчитать соответственно энергию диссоциации и силовую постоянную молекулы. Для расчета прочности связи в пересчете на 1 моль вещества значение энергии диссоциации необходимо умножить на N_A . Пересчетный коэффициент составит $1,195 \cdot 10^{-2}$ или 1,195, если волновое число было взято в обратных сантиметрах или метрах, соответственно.

Экстраполяция по Берджи–Шпонеру может быть использована и для прямого нахождения энергии диссоциации молекулы в возбужденном состоянии, которая численно равна общей площади под кривой (рис. 18). Полученное таким образом значение энергии диссоциации считается более точным, так как оно найдено с учетом вклада от членов с высшими степенями по $(V+1/2)$.

значение $V_{\text{макс}}$. Нахождение $V_{\text{макс}}$ по зависимости $\Delta \nu_{\text{сосед}} = f(V)$ получило название *метода Берджи – Шпонера*. Пример нахождения $V_{\text{макс}}$ с использованием данного метода для молекулы Br_2 приведен на рис. 18.

Экстраполяция линейного участка на ось ординат позволяет найти равновесную частоту колебаний возбужденной молекулы $\tilde{\nu}'_e$. В

соответствии с уравнением (47) угловой коэффициент

Техника эксперимента. Для получения электронных спектров используются спектрометры, принципиальная схема которых не отличается от приведенной на рис.2, стр.9. В отличие от других типов спектроскопии, рассмотренных выше, в электронной не существует такого источника, который был бы использован для всего диапазона шкалы электромагнитного спектра. Поэтому в видимой области и ближнем ИК-диапазоне (350÷800 нм) подходящим источником является обычная вольфрамовая лампа накаливания. В области более коротких длин волн с успехом может быть использована водородная газоразрядная лампа, а в коротковолновой области – газоразрядные лампы с инертными газами.

Подбор прозрачного материала для изготовления кювет также осуществляется с учетом диапазона длин волн: видимая область – высококачественное стекло, В УФ-области до 200 нм – плавленый кварц, более коротковолновая область – фториды щелочных и щелочно-земельных металлов – фториды лития или кальция.

Для растворов переходы типа $n \rightarrow \pi^*$ характерны для видимой области, переходы – $n \rightarrow n^*$ – область ближнего ультрафиолета – 300÷400 нм, $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \sigma^*$ переходы расположены в переходной области между ближним и дальним ультрафиолетом 180÷220 нм, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ – это область дальнего (вакуумного) ультрафиолета 100÷180 нм (рис. 16).

Спектры поглощения растворов изучают с помощью специальных оптических приборов – фотоколориметров и спектрофотометров. В данных приборах световая энергия преобразуется в электрическую. Согласно законам фотоэффекта, сила возникающего фототока прямо пропорциональна интенсивности света, падающего на фотоэлемент. Следовательно, отношение интенсивностей световых потоков, содержащееся в выражении основного закона светопоглощения

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C; \text{ где } A = \lg(I/I_0) \quad (48)$$

может быть заменено равным ему отношением величин фототоков. Таким образом, фотоколориметры и спектрофотометры измеряют не светопоглощение растворов, а значения возникающих фототоков. Принцип их работы основан на сравнении фототоков, характеризующих пропускание света через стандартный и исследуемый растворы. Шкала приборов градуируется либо в единицах оптической плотности, либо в процентах пропускания света. Приборы для электронной спектроскопии являются неотъемлемой составной частью оснащения любой современной физико-химической лаборатории.

Разработка метода электронной спектроскопии принадлежит шведскому физикау Каю Сигбану (1918–2007 гг.). За развитие метода электронной спектроскопии в 1981 году Кая Сигбан был удостоен Нобелевской премии по физике.

6. СПЕКТРОСКОПИЯ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА, ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА ЯМР

Явление ядерного магнитного резонанса легло в основу создания нового вида спектроскопии, который в очень короткий срок превратился в один из самых информативных методов исследования молекулярной структуры и динамики молекул, межмолекулярных взаимодействий, механизмов химических реакций и количественного анализа вещества в различных агрегатных состояниях.

Как и в других видах спектров, в основе ЯМР лежит известное соотношение: $\Delta E = h\nu$. Однако важно подчеркнуть, что в этом случае изменение энергии ΔE связано с изменением магнитных свойств ядер атомов. Ядра атомов, так же как и электроны, обладают собственным моментом импульса, то есть спином. В зависимости от типа ядра спиновое квантовое число I может быть нулем, целым и полуцелым числом. Поскольку ядро – заряженная частица, при его вращении возникает круговой электрический ток и связанное с этим током магнитное поле. Последнее характеризуют магнитным моментом ядра μ . При наложении внешнего магнитного поля исходное спиновое состояние расщепляется на $(2I+1)$ различных состояний. Переход ядер из одного спинового состояния в другое сопровождается изменением энергии ΔE , величина которого определяется произведением магнитного момента ядра и магнитной индукции внешнего поля B_0 :

$$\Delta E = \mu B_0 \quad (49)$$

Единицей для магнитной индукции в СИ является тесла Тл; ее размерность $\text{кг} \cdot \text{с}^{-2} \cdot \text{А}^{-1}$. Размерность магнитного момента $\text{А} \cdot \text{м}^2$, но при дальнейшем изложении будет удобнее, если вместо $\text{А} \cdot \text{м}^2$ воспользоваться единицами, связанными с магнитной индукцией – "джоуль · обратная тесла". Это вполне можно сделать, поскольку: $\text{Дж} \cdot \text{Т}^{-1} = (\text{кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2}) \cdot (\text{кг}^{-1} \cdot \text{с}^2 \cdot \text{А}) = \text{А} \cdot \text{м}^2$. Используя ядерный магнетон β_N , который равен $5,05 \cdot 10^{-27} \text{ Дж} \cdot \text{Тл}^{-1}$, можно записать

$$\mu = g_N \cdot \beta_N \sqrt{I(I+1)} \quad (50)$$

и тогда

$$\Delta E = g_N \cdot \beta_N \sqrt{I(I+1)} B_0 \quad (51)$$

В этих соотношениях g_N – безразмерный фактор, положительный практически для всех ядер и по величине не превышающий шести.

Создать мощное однородное магнитное поле чрезвычайно трудно: B_0 обычно не превышает 2,5 Тл. Если положить $g_N=5$; $I=1$; $B_0=2,5 \text{ Т}$, то изменение энергии при переходе из одного спинового состояния в другое (в расчете на 1 моль вещества) составит

$$\Delta E = 5 \cdot 5,05 \cdot 10^{-27} \sqrt{1(1+1)} 2,5 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \approx 5 \cdot 10^{-2} \text{ Дж/моль} \quad (52)$$

Полученное значение энергии отвечает радиочастотной области электромагнитного спектра (частоты $\approx 10^7 \div 10^9$ Гц).

Основное уравнение ЯМР-спектроскопии вытекает из сопоставления выражений (49) и (53). Так как левые части этих выражений одинаковы, должны быть равны и правые:

$$h\nu = g_N \cdot \beta_N \sqrt{I(I+1)} B_o,$$

$$\nu = \frac{g_N \cdot \beta_N}{h} \sqrt{I(I+1)} B_o. \quad (53)$$

Из полученного соотношения следует, что для появления сигналов ЯМР образец вещества необходимо поместить в однородное магнитное поле с индукцией B_o и подействовать на него радиочастотным излучением с частотой ν , удовлетворяющей условию (53). В этом случае должно произойти резонансное поглощение радиочастотного излучения, за счет которого ядра атомов смогут перейти из одного спинового состояния в другое.

Не все атомы можно исследовать методом ЯМР. Для атомов с четным массовым числом и четным зарядом ядра ($^{12}\text{C}_6$, $^{16}\text{O}_8$ и т.п.) $I=0$. В этом случае $2I+1=1$, то есть ядро имеет лишь одно спиновое состояние во внешнем магнитном поле и резонансное поглощение в принципе невозможно. Если при четном массовом числе заряд ядра нечетный, то квантовое число I имеет целочисленные значения. Так, для атома ($^{14}\text{N}_7$) $I=1$, для изотопа бора ($^{10}\text{B}_5$) $I=3$ и т.п. В этом случае резонансное поглощение ЭМИ принципиально возможно, но его характер иной, чем в ЯМР-спектроскопии. Из-за сферической асимметрии ядра таких атомов способны к резонансному поглощению даже в отсутствие внешнего магнитного поля. Это явление носит название ядерного квадрупольного резонанса, а соответствующий ему спектральный метод имеет аббревиатуру ЯКР.

Объектом исследования ЯМР-спектроскопии являются ядра атомов с нечетным массовым числом ($^1\text{H}_1$; $^{13}\text{C}_6$; $^{19}\text{F}_9$ и т.п.). Для них квантовое число I принимает полуцелые значения. В частности, для указанных ядер $I=1/2$. Для бора ($^{11}\text{B}_5$) $I=3/2$; для йода ($^{127}\text{I}_{53}$) $I=5/2$.

Ядра с полуцелым значением спинового числа сферически симметричны и способны поглощать только при наложении внешнего магнитного поля.

В этом случае обязательно будет несколько спиновых состояний, отличающихся по энергии на величину ΔE . Действительно, даже при $I=1/2$ число таких состояний равно двум ($2 \cdot 1/2 + 1 = 2$).

В настоящее время ЯМР-спектры используют для изотопа углерода ($^{13}\text{C}_6$), $^{19}\text{F}_9$, $^{31}\text{P}_{15}$ и др. Но наибольший практический интерес имеет метод ЯМР на протонах ($^1\text{H}_1$) – протонный магнитный резонанс ПМР*. Объясняется это тем, что протоны содержатся в абсолютном большинстве химических соединений и

* Далее речь пойдет только о протонном магнитном резонансе.

способны давать характерные, достаточно мощные резонансные сигналы. В основе ПМР-спектроскопии лежат два явления: химический сдвиг и спин-спиновое взаимодействие.

Химический сдвиг и единицы измерения. В реальных условиях эффективное магнитное поле $B_{эф.}$, непосредственно воздействующее на ядро, никогда не равно приложенному внешнему полю B_0 . Это связано с тем, что приложенное магнитное поле B_0 вызывает циркуляцию электронного облака, окружающего ядро. В результате возникает индуцированный магнитный момент, по направлению противоположный B_0 . Таким образом, эффективное поле на ядре оказывается меньше приложенного. Этот эффект соответствует магнитному экранированию:

$$B_{экр.} = B_0(1 - \sigma), \quad (54)$$

где σ – константа экранирования данного протона.

Константа экранирования пропорциональна электронной плотности на данном ядре. Например, $\sigma_{C-H} > \sigma_{O-H}$, так, как кислород из-за большей электроотрицательности является лучшим акцептором электронов, чем углерод и электронная плотность вокруг протона в связи C–H существенно выше, чем в связи O–H. Согласно (уравнение 54) магнитная индукция внешнего поля, воздействующего на протон в группе O–H, окажется большей и его энергетические уровни будут сильнее расщеплены по сравнению с более экранированным протоном в группе C–H, то есть $\Delta E_{O-H} > \Delta E_{C-H}$.

На рис. 19 представлена диаграмма расщепления энергетических уровней для рассматриваемых связей в молекуле CH_3OH . Следует подчеркнуть, что ядра атомов углерода и кислорода не дают резонансных сигналов. Вдали от резонанса развертка магнитного поля проходит быстро – пунктирные линии. Вблизи резонанса скорость развертки поля значительно снижается – сплошные линии на рис. 19.

Из рис. 19 видно, что в случае связи O–H протоны приходят в резонанс и начинают поглощать энергию радиочастотного излучения при меньших значениях B_0 , чем протоны в связи C–H. Приведенный пример отражает одну важную особенность ядерной спектроскопии, а именно: для одних и тех же ядер (в данном случае протонов) положение резонансных сигналов зависит от их химического окружения. Этот эффект называется химическим сдвигом (δ), а атомы, различающиеся по своему окружению, химически неэквивалентными. Химические сдвиги принято выражать в миллионных долях (обозначение «м.д.» в русскоязычной литературе или «ppm» – в иностранной литературе) от частоты используемого радиочастотного источника излучения.

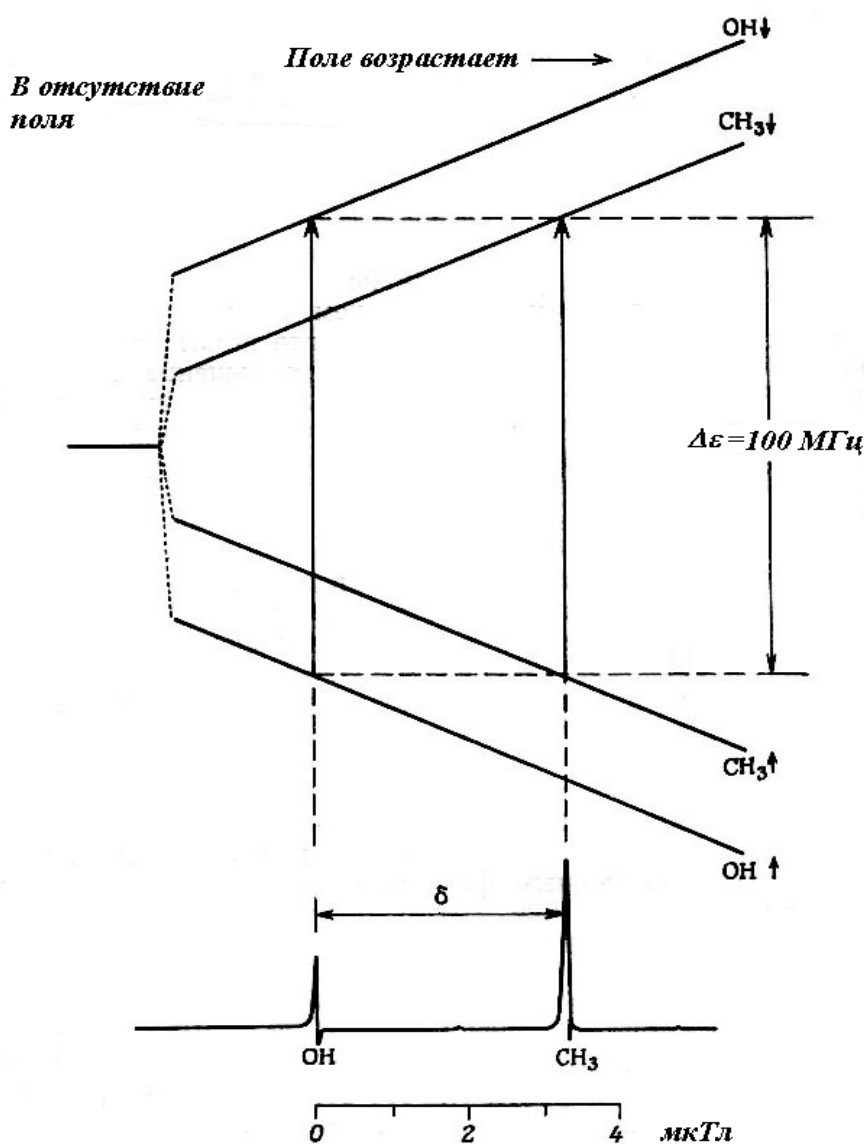
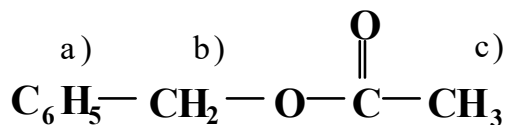


Рис. 19. Зависимость положения энергетических уровней водородных ядер в метильной и гидроксильной группах метилового спирта от величины приложенного магнитного поля V_0

относительно выбранного нуля. В целом число резонансных сигналов в спектре ПМР соответствует числу типов химически неэквивалентных протонов. Так, в молекуле бензилацетата можно выделить три типа химически неэквивалентных протонов:



ПМР-спектр бензилацетата представлен на рис. 20. Из рис. 20 видно, что каждому типу протонов отвечает своя величина химического сдвига. Характерные величины химических сдвигов δ для протонов, входящих в состав различных групп, имеются в справочной литературе, ряд значений δ приведены

При оценке величины химического сдвига за нуль естественно было бы принять положение резонансного сигнала свободного протона, для которого экранирование отсутствует. Но такой эталон реально неосуществим. В настоящее время в ПМР-спектроскопии в качестве эталона используют тетраметилсилан ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$) или просто ТМС. Если к образцу добавить 5 мас.% ТМС, то в спектре легко идентифицировать резкий сигнал ТМС, расположенный в области сильных полей. Условно этому сигналу приписали нулевое значение химического сдвига, то есть $\delta=0$. Для других водородсодержащих молекулярных групп химические сдвиги δ выражают в миллионных долях

в табл. 4. Особенности ПМР–спектров заключаются в том, что резонансный сигнал, отвечающий протону гидроксильной группы (рис.17), примерно в три раза меньше второго сигнала, отвечающего трем протонам метильной группы. Это связано с тем, что интенсивность сигнала пропорциональна числу протонов и в идеальном спектре интенсивность пропорциональна его высоте. Сигнал в реальном ПМР–спектре имеет определенную ширину, поэтому интенсивность сигнала определяется площадью под ним.

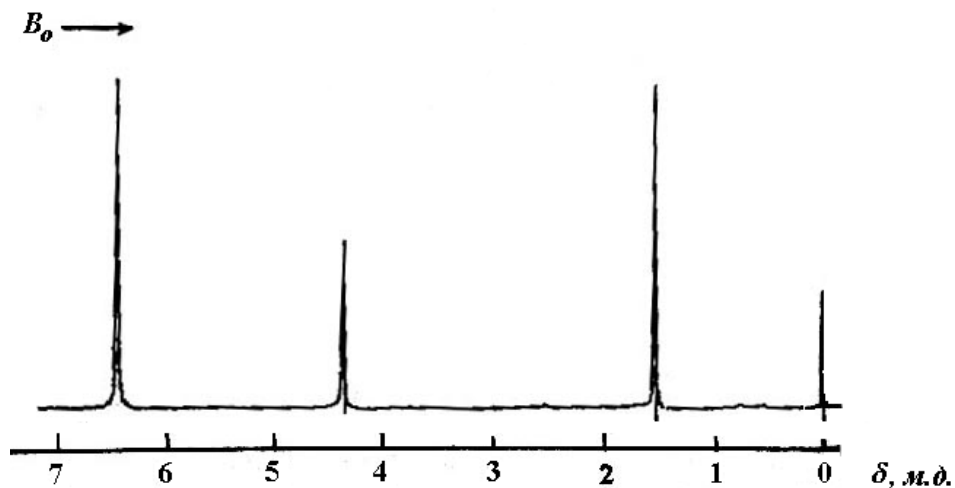


Рис. 20. Спектр ПМР бензилацетата

Современные ПМР–оснащены электронными интеграторами, которые определяют интегральную интенсивность сигналов в спектре и вычерчивают ступенчатую интегральную кривую интенсивности.

Дополнение рис. 20 интегральной кривой интенсивности показано на рис. 21. Учитывая брутто-формулу соединения и сопоставляя высоты ступенек между собой (5 : 2 : 3), нетрудно видеть, что в соединении имеется 5 протонов типа **a**; 2 протона типа **b** и 3 протона типа **c**.

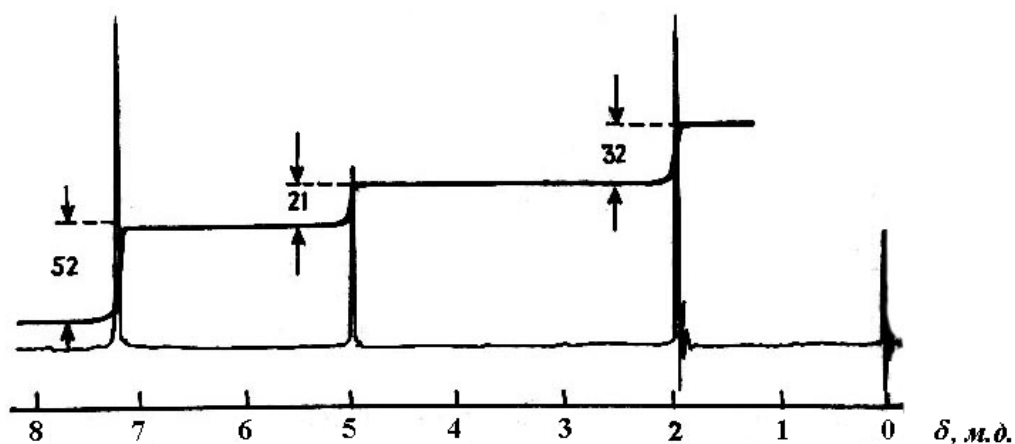


Рис. 21. Спектр ПМР бензилацетата с интегрированием

Величины химических сдвигов для протонов ряда органических соединений

Соединение	δ , м.д.	Соединение	δ , м.д.
R-CH ₃	0,8÷1,2	N≡C-CH ₃	2,0
R ₂ -CH ₂	1,1÷1,5	N≡C-CH ₂ -R	2,3÷2,4
R ₃ -CH	1,4÷1,6	R ₂ N-CHR ₂	3,0÷3,3
R ₂ C=CH ₂	4,6÷5,5	R ₂ N-CH ₂ R	2,7÷3,0
R ₂ C=CHR	5,5÷5,8	RS-H	1,2÷1,8
RC≡CH	2,3÷3,0	RS-CH ₂ -Ar	3,0÷4,0
Ar-H	6,0÷8,5	RS-CH ₃	2,0÷2,1
Ar-CH ₃	2,2÷2,5	RS-CH ₂ -R	2,4÷2,5
Ar-CH ₂ -Ar	3,5÷4,0	RS-CH-R ₂	3,0÷3,2
Ar-CH ₂ -R	2,6÷2,8	R-O-CH ₃	3,3÷3,4
Ar-CH-R ₂	2,9÷3,1	Ar-O-CH ₃	3,8÷4,0
Cl ₃ -CH	7,27	R-O-CH ₂ -R	3,4÷3,6
Cl ₂ -CH ₂	4,80	R-O-CH-R ₂	3,6÷3,9
Cl ₂ -CH-R	5,6÷6,9	R-C-CH ₃	2,1÷2,4
Cl-CH-R ₂	4,1÷4,8	Ar-C-O-R	2,8÷3,1
Cl-CH ₂ -R	3,4÷3,6	CH ₃ -C-O-R	1,9÷2,1
Cl-CR ₂ -CH ₃	1,5÷1,7	R-C-OH	9,0÷12,0
Cl-CR ₂ -CH ₂ -R	1,8÷2,0	R-C-H	9,4÷10,4
Cl-CR ₂ -CH-R ₂	2,0÷2,3	R-CH ₂ --R	2,3÷2,8

Анализ интегральной кривой позволяет определить молярное соотношение компонентов в смеси, а также наличие примесей в соединении и их количество.

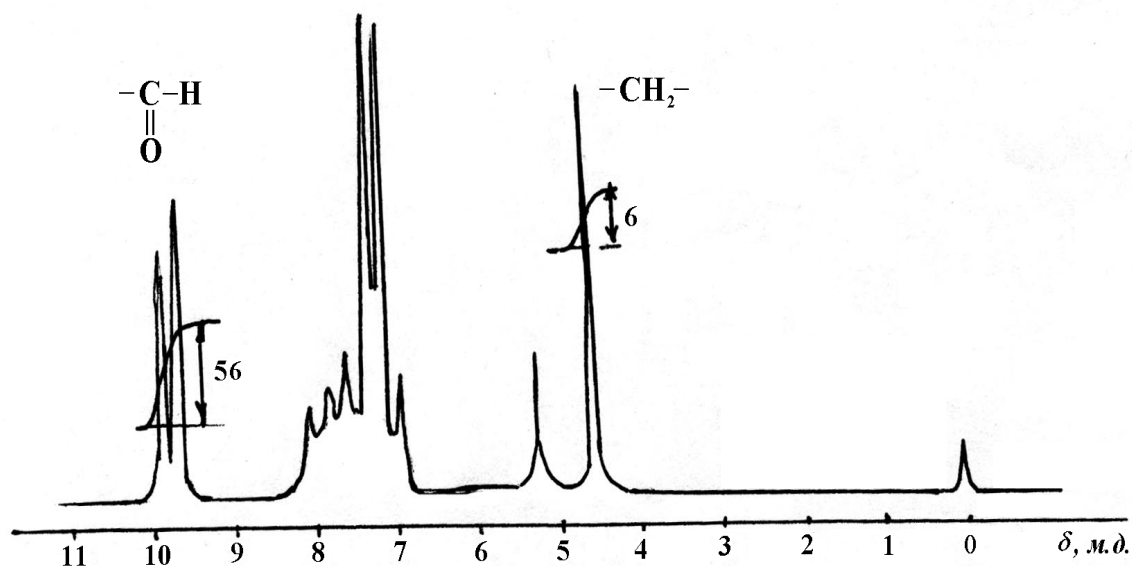


Рис. 22. Спектр ПМР бензальдегида с примесью бензилового спирта

Например, при лабораторном синтезе бензальдегида (C₆H₅CHO) в конечном продукте часто имеется примесь неокислившегося бензилового

спирта ($C_6H_5CH_2OH$). В ПМР-спектре синтезированного продукта (рис. 22) она обнаруживается по характерному сигналу метиленовой группы $-CH_2-$ при $\delta=4,41$ м.д. Протон альдегидной группы $-CHO$ в бензальдегиде дает сигнал в области $\delta=9,4\div 9,6$ м.д., а протоны бензольного кольца обоих соединений при $\delta=6,5\div 8$ м.д.

Массовую долю примеси бензилового спирта можно найти, сравнивая интегральную интенсивность сигналов групп $-CHO$ и $-CH_2-$. При этом высоту ступеньки, отвечающей метиленовой группе надо разделить на два по числу протонов, входящих в эту группу:

$$I_{\text{ал.}} \% \text{сп.} = \frac{1/2 \cdot 6 \cdot 108 \cdot 100}{1/2 \cdot 6 \cdot 108 + 56 \cdot 106} = 56\% .$$

Здесь 106 и 108 – молярные массы альдегида и спирта соответственно. То есть реакция прошла менее чем наполовину.

6.1. Спин-спиновое взаимодействие. Тонкая структура ПМР-спектра

Из рис. 22–23 видно, что резонансные сигналы отличаются не только

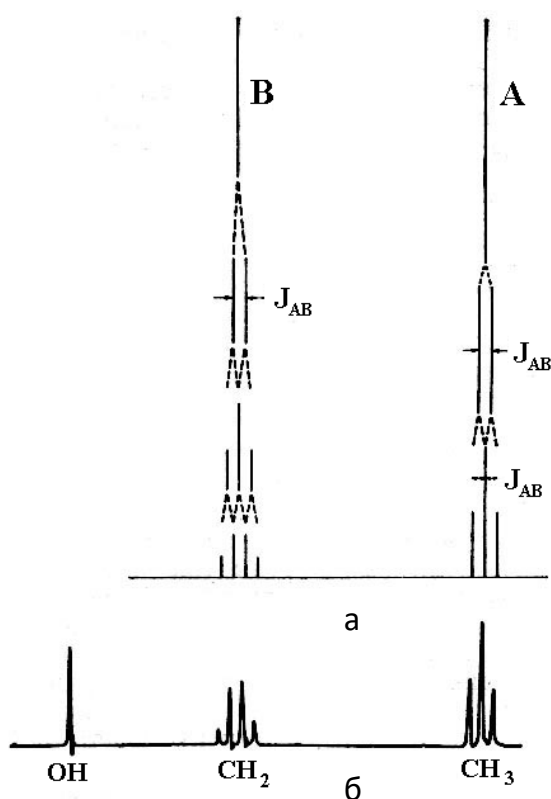


Рис. 23. Теоретический и экспериментальный спектр ПМР этильного фрагмента (тип A_3B_2)

в целом этильный фрагмент можно уподобить соединению типа A_3B_2 (по числу протонов в каждой группе).

своим положением по шкале химического сдвига, но и по числу пиков в сигнале, то есть мультиплетностью. В одних случаях они проявляются как синглеты (один пик), в других как дублеты (два пика), триплеты (три пика) и т.д. Мультиплетность сигналов отражает тонкую структуру ПМР-спектра. Причина появления тонкой структуры в спин-спиновом взаимодействии. Оно возникает за счет магнитного взаимодействия между химически неэквивалентными атомами, находящимися на столь близком расстоянии, что их орбитали перекрываются.

Обозначим химически неэквивалентные протоны двух соседствующих групп разными символами. Например, в этильном фрагменте CH_3-CH_2- протонам метильной группы присвоим индекс А, протонам метиленовой группы – индекс В. В

Рассмотрим суть спин-спинового взаимодействия в соединениях этого типа, воспользовавшись методом "генеалогического древа". На первом этапе предполагается, что протоны А и В не взаимодействуют между собой, и, следовательно каждая группа протонов дает по одному сигналу – синглету с относительными интенсивностями сигналов 3:2 (рис. 23).

На втором этапе считают, что протоны группы A_3 взаимодействуют только с одним протоном группы B_2 . В этом случае сигнал, соответствующий группе A_3 , должен расщепиться в дублет. Величина расщепления характеризуется константой спин-спинового взаимодействия J_{AB} . Так же как химический сдвиг, ее выражают в миллионных долях (м.д.). Интенсивность каждой из компонент дублета станет равной 3/2. Если на третьем этапе учесть взаимодействие компонент дублета со вторым протоном группы B_2 , то каждая компонента вновь должна расщепиться на дублет с расстоянием между новыми компонентами J_{AB} и интенсивностью 3/4. Однако ввиду равенства величин расщепления компонент в каждом из образовавшихся дублетов их внутренние сигналы наложатся друг на друга, и в итоге появится триплет с интенсивностями компонент 3/4; 6/4; 3/4 или 1:2:1 триплет. Расстояние между сигналами в триплете составит J_{AB} . Поступая аналогично, можно оценить расщепление сигналов, принадлежащих группе B_2 .

Из рис. 23 видно, что взаимодействие с одним протоном группы A_3 приводит к появлению дублета с интенсивностями компонент 1:1. Взаимодействие со вторым протоном группы A_3 даст триплет с интенсивностями компонент 1/2; 2/2; 1/2 или 1:2:1 триплет. Наконец надо учесть взаимодействие с третьим протоном группы A_3 .

Каждая компонента триплета расщепится на две, при этом интенсивности получаемых компонент должны в два раза снизиться по сравнению с исходными. Таким образом, возникнут шесть компонент с интенсивностями: 1/4; 1/4; 2/4; 2/4; 1/4; 1/4, но из-за равенства расстояний между компонентами внутренние сигналы сложатся и получится квартет с относительными интенсивностями компонент 1/4; 3/4; 3/4; 1/4 или 1:3:3:1 квартет. Таким образом, метод "генеалогического древа" предсказывает существование в ПМР-спектре этильного фрагмента триплетной и квартетной структуры. В нижней части рис. 23 приведена схема реально полученного спектра ПМР этилового спирта, которая подтверждает это предсказание.

Приведенные примеры позволяют сделать следующие выводы:

1. Если у протонов данного типа А имеется лишь одна соседняя группировка, содержащая "n" протонов типа В, то число линий (пиков) в мультиплете данного типа А будет равно (n+1).

2. Если у протонов данного типа А имеется несколько, например, две соседние группировки, содержащие n протонов типа В и m протонов типа Д, а константы спин-спинового взаимодействия J_{AB} и J_{AD} существенно отличаются друг от друга, то число линий (пиков) в мультиплете протонов типа А определяется произведением (n+1)(m+1). Если значения констант взаимодействия J_{AB} и J_{AD} близки, то число линий (пиков) в мультиплете

равно $[(n+m)+1]$.

3. По мере увеличения числа связей, разделяющих протоны типа А и В, константа спин-спинового взаимодействия J_{AB} в конечном итоге может оказаться равной нулю. В этом случае какого-либо расщепляющего влияния друг на друга протоны типа А и В не оказывают.

4. 6.2. Практическая значимость спектров ЯМР

ПМР-спектроскопия позволяет с большой точностью определять такие молекулярные постоянные, как химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия. Ознакомившись с основами спин-резонансной спектроскопии, нетрудно видеть, что в отличие от других спектральных методов ее нельзя использовать для определения элементного состава соединения. ЯМР-спектроскопия всегда применяется для ядер какого-либо одного элемента. Этот вид спектров позволяет различить ядра одного элемента в зависимости от их окружения, то есть оценить структуру изучаемого вещества. Особенно большое практическое распространение получил спектр ЯМР на протонах, которые имеют очень высокую чувствительность. Для химии и биологии очень важны ядра углерода, азота и кислорода, но с ними ученым не очень повезло: наиболее распространенные изотопы углерода и кислорода (^{12}C , ^{16}O), магнитного момента не имеют, у природного изотопа азота ^{14}N момент есть, но он, по ряду причин, для экспериментов очень неудобен. Есть изотопы ^{13}C , ^{15}N и ^{17}O , которые подходят для получения ЯМР-спектров, но их содержание в природе невелико и низка чувствительность по сравнению с протонами. В связи с этим для ЯМР-исследований готовят специальные обогащенные изотопами образцы. ЯМР был и остается одним из самых мощных и информативных методов исследования молекул, позволяющих получать пространственно-селективные данные о их свойствах и делать выводы о надежности квантово-механических представлений об их электронной структуре, что чрезвычайно важно для физиков и химиков-теоретиков. В последнее время ПМР-спектроскопия играет большую роль в изучении живых систем – в медицине широко используется метод ПМР-томографии. Метод основан на измерении электромагнитного отклика ядер атомов водорода, содержащихся в тканях живых организмов, на возбуждение их определенной комбинацией электромагнитных волн в постоянном магнитном поле высокой напряженности. В большинстве случаев данный метод является более информативным методом исследования, чем УЗИ, но следует отметить и недостатки ЯМР-спектроскопии: низкая чувствительность в сравнении с рядом экспериментальных методов и высокая стоимость ЯМР-спектрометров – от нескольких сотен тысяч долларов до нескольких миллионов.

6.3. Техника эксперимента

ПМР-спектрометр содержит монохроматический источник излучения – радиочастотный генератор. Обычно используют кристаллический источник радиоизлучения. Тщательным термостатированием такого источника удается поддерживать строго постоянную частоту излучения 100 МГц.

Образец – около 5 мл жидкости (чистой или раствора) со следами эталонного вещества ТМС помещают в стеклянную трубку – кювету. Длина трубки около 15 см, диаметр не менее 0,5 см. Детектором служит радиочастотный мост. Особенностью ПМР-спектрометра является наличие магнитного поля. Оно создается с помощью полюсных наконечников электромагнита (рис. 24). Вначале достигается магнитное поле около 2,5 Тл, а затем это поле плавно повышается (свируется) за счет увеличения тока во вспомогательных катушках, установленных на полюсных наконечниках и запитываемых от специального генератора развертки. Как только для какого-нибудь из ядер достигаются условия резонанса, оно начинает поглощать энергию от радиочастотного источника, что регистрируется посредством охватывающей образец приемной катушки, сигнал с которой усиливается и подается на самописец или выводится на монитор компьютера.

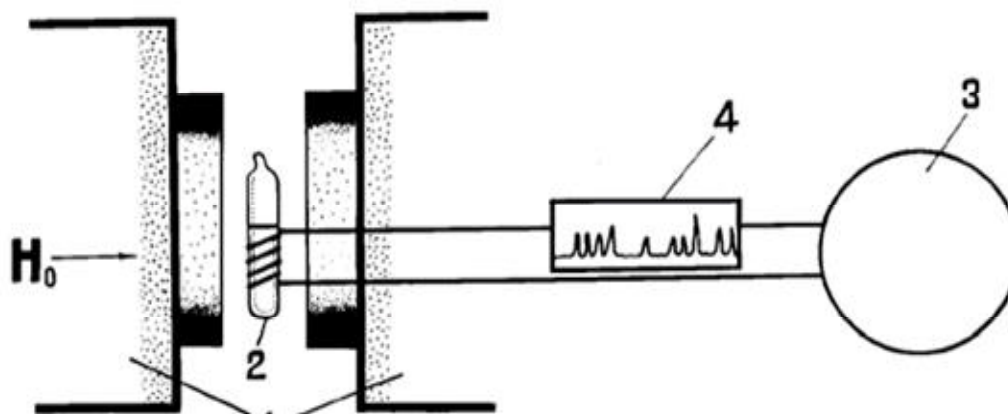


Рис. 24. Общая схема ПМР спектрометра

Явление ядерного магнитного резонанса в твердых телах и жидкостях было открыто в 1945 году двумя группами исследователей, возглавляемых Феликсом Блохом из Стэнфорда и, независимо от него, Эдвардом Парселлом и Робертом Паундом из Гарварда – в настоящее время лауреатами Нобелевской премии.

7. СПЕКТРОСКОПИЯ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА ЭПР

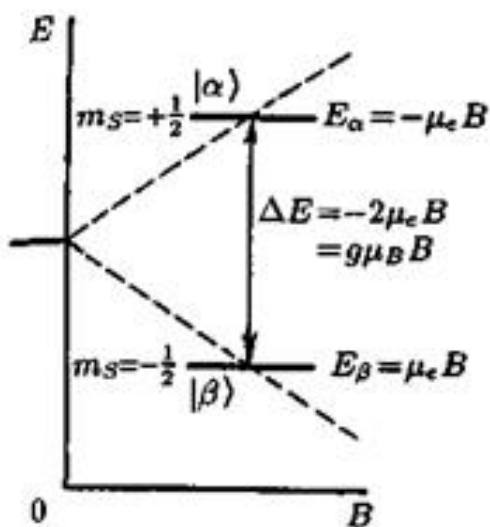


Рис. 25. Расщепление спиновых энергетических уровней электрона в зависимости от индукции внешнего магнитного поля и переход, индуцируемый радиочастотным полем

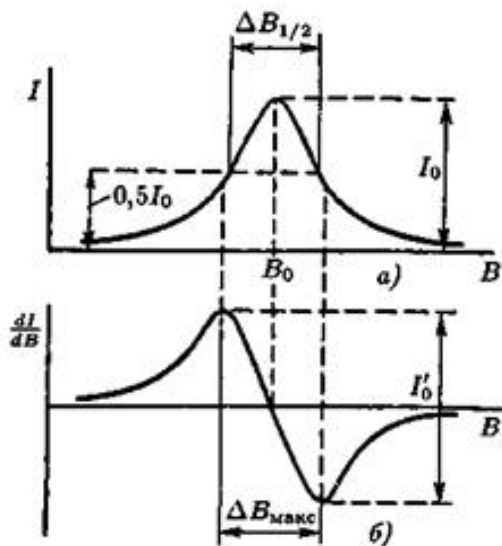


Рис. 26. Линия спектра поглощения ЭПР (а) и кривая первой производной спектра ЭПР (б)

Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) решается широкий круг структурно-динамических задач. Детальное исследование спектров ЭПР парамагнитных ионов d- и f-элементов позволяет определить валентное состояние иона, найти симметрию кристаллического поля, количественно изучать кинетику и термодинамику многоступенчатых процессов комплексообразования ионов. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) по своей сути подобен ядерному магнитному резонансу (ЯМР), разница заключается в том, что резонанс наблюдается на магнитных моментах не атомных ядер, а электронной оболочки атома. На рис. 25-26 показано расщепление спиновых энергетических уровней под действием внешнего магнитного поля (рис. 25) и линия в спектре ЭПР (рис. 26).

ЭПР может наблюдаться только в тех молекулах или химических группах, электронная оболочка которых содержит неспаренный электрон, тогда оболочка имеет ненулевой магнитный момент. Такие вещества называются **парамагнетиками**. Парамагнетиками являются некоторые газы, например, молекулярный кислород, оксид азота (II), щелочные металлы, соли редкоземельных элементов и элементов подгруппы железа. ЭПР, как и ЯМР, также применяется для исследований различных структурно-динамических свойств веществ на молекулярном уровне, но его область использования существенно уже. Это связано с тем, что большинство

молекул не содержит неспаренных электронов. В некоторых случаях можно использовать так называемый **парамагнитный зонд**, то есть химическую группу с неспаренным электроном, которая связывается с исследуемой

молекулой. Но такой подход имеет очевидные недостатки, которые ограничивают возможности этого метода. Спектры ЭПР отличаются не таким высоким разрешением спектральных линий, как спектры ЯМР. Метод ЭПР основан на известном эффекте Зеемана, заключающемся в том, что при введении парамагнитной частицы, которая характеризуется квантовым числом S , в постоянное магнитное поле ее основной энергетический уровень будет расщепляться на $2S + 1$ подуровней, отделенных друг от друга интервалами энергии, равными

$$h\nu = g \cdot \beta \cdot H, \quad (55)$$

где g – фактор Ланде, безразмерная постоянная.

Величина $g=2,0023$ называется ***g-фактором электрона или g-фактором Ланде*** (фактор спектроскопического расщепления, определяющий, по существу, величину эффективного магнитного момента частицы) и равна отношению магнитного момента электрона к его механическому моменту; β – электронный магнетон Бора, равный $9,27400915(26) \cdot 10^{-24}$ Дж/Тл.

Условием магнитного резонанса является совпадение разности энергий уровней, между которыми происходит переход, зависящий от внешнего поля V , с энергией кванта электромагнитного излучения, то есть:

$$\Delta E = 2\mu_e V = gm_B V = h\nu. \quad (56)$$

Для достижения этого условия используют обычно развертку по полю, то есть варьирование V при постоянной частоте магнитного излучения. Резонансный сигнал в спектре ЭПР обычно регистрируется в виде зависимости от индукции магнитного поля первой производной интенсивности спектра поглощения, как это показано на рис. 26, а, б, что позволяет лучше выявить особенности и разрешить структуру спектра. Хотя применение ЭПР для исследования сверхбыстрых газовых реакций и представляет несомненный интерес, однако развитие этой области еще только начинается и других данных, позволяющих сравнить этот метод, например, с масс-спектрометрическим, пока нет.

Метод ЭПР начинает применяться и при исследовании радикалов в жидкофазных реакциях. Правда, по отмеченным выше причинам, область применимости его ограничивается в большинстве случаев сравнительно малоактивными радикалами и ионами-радикалами.

При этом довольно часто, как известно, радикалы можно рассматривать практически как совершенно устойчивые продукты и изучать их химическими методами или простым магнитным взвешиванием. В этих случаях ЭПР играет, тем не менее, незаменимую роль, поскольку он позволяет точно установить истинную структуру радикала (или иона-радикала). Так, применение метода ЭПР позволило точно установить строение ион-радикалов различных семихинонов, ароматических положительных и отрицательных ионов-радикалов и многих других малоактивных парамагнитных частиц. Мы вернемся еще к рассмотрению этих результатов при анализе вопроса о распределении

спиновой плотности неспаренного электрона в сложных парамагнитных частицах.

Если говорить о кинетических измерениях в жидкостях с помощью ЭПР, то следует прежде всего рассмотреть один пример, который можно назвать промежуточным. Радикал, о котором идет речь – трифенилметил, – настолько устойчив, что его концентрация достигает нескольких процентов от гексафенилэтана, но сведения о его концентрациях и о скоростях его превращения были получены до сих пор только на основе косвенных химических измерений.

Спектрометры ЭПР (радиоспектрометры) работают в сантиметровом и миллиметровом диапазонах длин волн. Используется техника СВЧ-диапазона – генератор, обычно *клизотрон*, система волноводов и резонаторов с детектирующим устройством. Образец объёмом в несколько кубических миллиметров помещается в область резонатора, где составляющая электромагнитной волны, вызывающая переходы, имеет пучность. Резонатор устанавливается между полюсами электромагнита – источника постоянного магнитного поля.

Резонансное условие (уравнение 56) обычно достигается путём изменения индукции поля \mathbf{B} при фиксированном значении частоты генератора ω . Значение индукции поля при резонансе (B_p) в общем случае зависит от ориентации вектора \mathbf{B} по отношению к образцу. Сигнал поглощения в виде типичного колоколообразного всплеска или его производной (рис. 23) наблюдается с помощью осциллоскопа или выводится на экран монитора.

ЭПР может проявляться в виде микроволновых аналогов оптических эффектов Фарадея и Коттона–Мутона. Для их регистрации используются волноводы, в конце которых устанавливаются специальные антенны, вращающиеся вокруг оси волновода и измеряющие поворот плоскости поляризации или эллиптичность волны, вышедшей из образца. Широкое распространение получили импульсные методы, позволяющие анализировать временные зависимости сигналов ЭПР, так называемую спиновую индукцию и *спиновое эхо*.

Существует и ряд других методик для изучения релаксационных процессов, в частности, для измерения времён релаксации. Для получения ЭПР-спектра возможно применение двух подходов – изменение частоты электромагнитного излучения при постоянном магнитном поле или изменение напряженности поля при постоянной частоте. Поскольку изменять напряженность магнитного поля в широких пределах на практике значительно легче, чем частоту электромагнитного излучения, в спектрометрах ЭПР используется второй метод, поэтому спектр ЭПР представляет собой зависимость поглощения электромагнитной энергии от величины магнитного поля.

Общая схема ЭПР-спектрометра приведена на рис. 27.

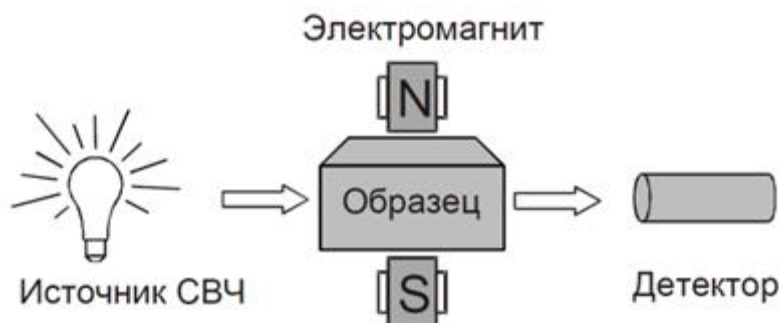
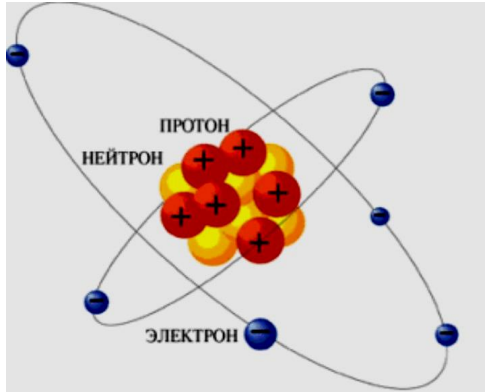


Рис. 27. Общая схема ЭПР-спектрометра

Широкое практическое использование ЭПР-спектроскопии связано как с простотой анализа спектров, так и высокой чувствительностью спектральных характеристик к электронному распределению, молекулярной ориентации, природе окружения и молекулярным движениям.

Метод с успехом применяется для высокоточных калориметрических измерений, позволяет получать информацию о температурах и тепловых эффектах фазовых переходов, термодинамике и кинетике химических реакций, термической и окислительной стабильности различных материалов, углеродных и металл-углеродных наноструктурах. Спектроскопия ЭПР применяется в радиационной химии, фотохимии, катализе, в изучении процессов окисления и горения, строения и реакционной способности органических свободных радикалов и ион-радикалов, полимерных систем с сопряженными связями. С помощью методов ЭПР было исследовано большое число модельных фермент-субстратных систем, где удавалось наблюдать появление свободно-радикальных продуктов реакций. Это явилось убедительным подтверждением теории Михаэлиса о появлении свободных радикалов в ходе ферментативных реакций. В последнее время метод ЭПР находит широкое применение в исследовании структуры белков, нуклеиновых кислот, а также биомембран.

Явление электронного-парамагнитного резонанса, которое, несомненно, относится к числу фундаментальных открытий, раскрывающих тайны электрона, было открыто академиком Евгением Константиновичем Завойским в годы Великой Отечественной войны. Как следует из документов, 21 января 1944 года Е.К. Завойский, изучая парамагнитные соли: $MnCl_2$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и т. д., впервые наблюдал на осциллографе сигнал ЭПР. Хотя Е.К. Завойский вскоре после войны стал заниматься другими проблемами, его открытие для развития науки сыграло огромную роль.



8. ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ (ФЭС)

До появления метода фотоэлектронной спектроскопии, основанного на явлении внешнего фотоэффекта, экспериментальную информацию об электронном строении атомов и молекул в основном получали из оптических спектров и спектров неупругого рассеяния электронов.

ФЭС – метод изучения электронного строения вещества, основанный на явлении фотоэффекта с использованием УФ – излучения. При поглощении фотона атомом среды испускается электрон (фотоэлектрон), причем энергия фотона $h\nu$ за вычетом энергии связи $E_{св}$ электрона передается фотоэлектрону и может быть измерена как его кинетическая энергия $E_{кин}$:

$$E_{св} = h\nu - E_{кин} \quad . \quad (57)$$

Фотоэлектронную спектроскопию и рентгеноэлектронную спектроскопию иногда объединяют общим названием – "**электронная спектроскопия**". Разделение между двумя методами условно: при значениях $h\nu$ до 60 эВ говорят о фотоэлектронной спектроскопии, при больших значениях энергии – о рентгеноэлектронной спектроскопии.

В фотоэлектронной спектроскопии используют монохроматическое излучение от гелиевого источника возбуждения [He(I) или He(II)], энергия фотона соответствует 21,2 и 40,8 эВ. Реже применяют резонансные линии излучения других инертных газов и монохроматизированное синхротронное излучение.

Энергетические спектры фотоэлектронов измеряют в фотоэлектронных спектрометрах, основные элементы которых – источник излучения, электростатический анализатор энергии электронов $E_{кин}$ и детектор электронов для измерения интенсивности полос фотоэлектронного спектра, которая пропорциональна содержанию соответствующего элемента в образце.

Разрешающая способность (ширина полос) составляет от 10 до 80 мэВ, точность определения $E_{кин}$ достигает $10 \div 25$ мэВ.

Фотоэлектронная спектроскопия позволяет изучать электронные и колебательные уровни энергии молекул, потенциалы ионизации как вертикальные, так и адиабатические, поверхностные эффекты и другие характеристики. Колебательная структура фотоэлектронных спектров хорошо проявляется у сравнительно простых двухатомных молекул, которые могут быть представлены моделью двух взаимодействующих точечных масс m_1 и m_2 с равновесным расстоянием между ними r и гармонической силовой постоянной K (см. раздел "*Колебательные спектры*").

Структура ФЭС достаточно проста и легко интерпретируется. Согласно одному из фундаментальных положений квантовой теории, состояние электронов в атомах или молекуле определяется волновой функцией, называемой соответственно, атомной или молекулярной орбиталью.

Каждая АО или МО характеризуется определенной энергией. Для удаления электронов из молекулы требуется затратить некоторую энергию, которая называется потенциалом ионизации ПИ или иначе энергией связи электрона. Согласно теории Кумпанса, ПИ может служить характеристикой энергии МО и их относительного расположения по шкале энергии. Метод ФЭС позволяет измерять потенциал ионизации для различных МО.

На рис. 28 приведена схема процессов, приводящих к возникновению ФЭС. На схеме приведено пять МО некоторой молекулы М, занятых электронами. Их потенциалы ионизации соответственно равны: ПИ₁, ПИ₂, ПИ₃, ПИ₄ и ПИ₅. При удалении электрона с самой высшей МО возникает молекулярный ион М⁺ с конфигурацией, условно обозначенной Х. Конфигурация М⁺, в которой электрон удален со второй или третьей МО обозначается как А и В. Если энергия электронов монохроматического излучения больше ПИ₁, ПИ₂, ПИ₃, но меньше ПИ₄ и ПИ₅, то электроны могут быть удалены только с первых трех МО.

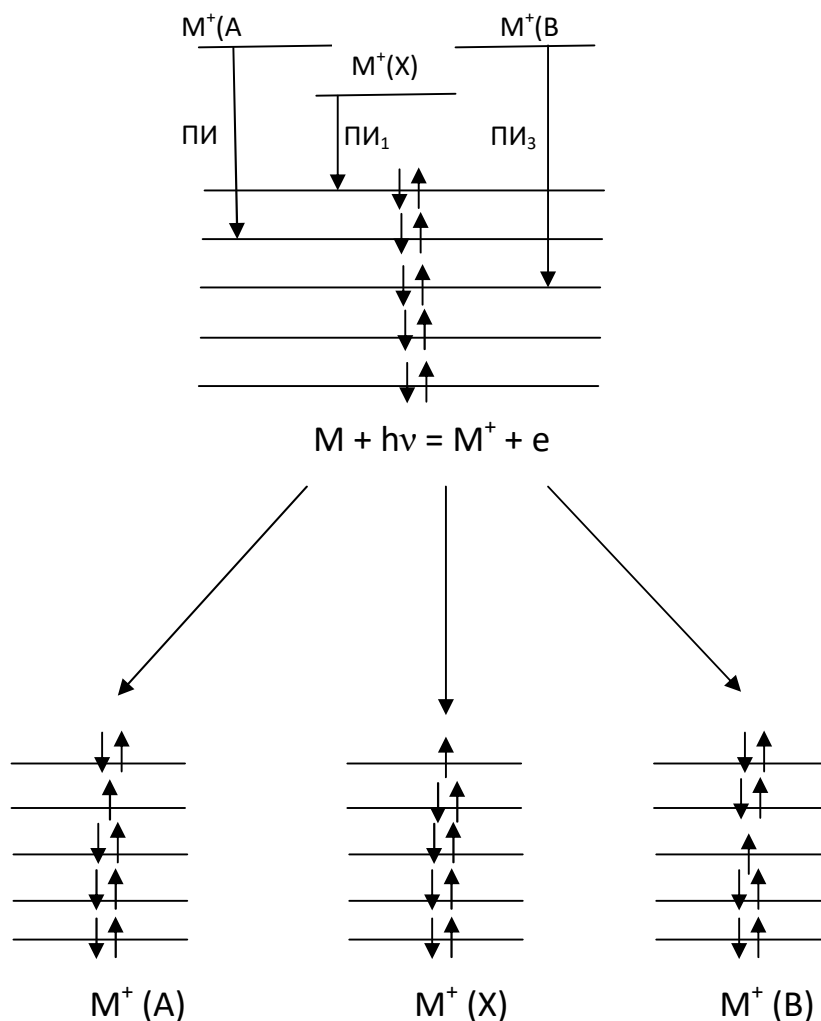


Рис. 28. Схема возникновения ФЭС

Согласно уравнению (57), наибольшей кинетической энергией будут обладать электроны, выбитые с первой, наименьшей – с третьей МО. Таким образом, в потоке фотоэлектронов будет находиться три сорта электронов, отвечающих различным значениям ПИ. Если подсчитать количество электронов в каждой группе, то можно получить распределение количества электронов по их кинетической энергии или значения ПИ. Пример рентгеновского фотоэлектронного спектра приведен на рис. 29.

Согласно классической механике, частота колебаний ω_e атомных ядер ионизированной молекулы, рассчитываемая по данным ИК – спектров, связана с приведенной массой (μ) и силовой постоянной (K) уравнением (58):

$$\omega_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (58)$$

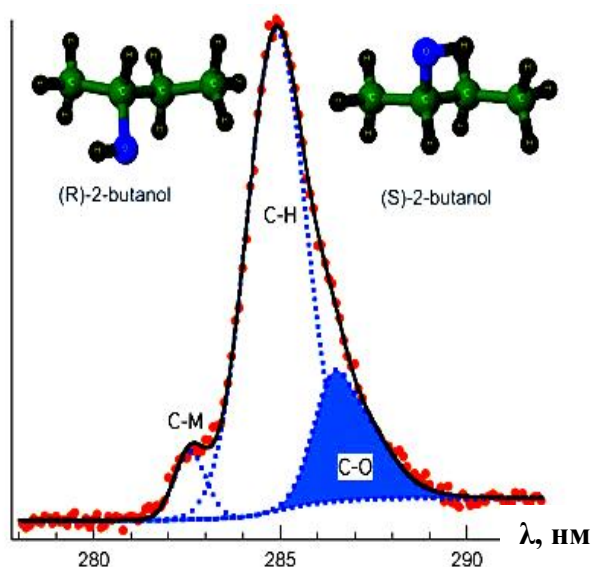


Рис. 29. Рентгеновский фотоэлектронный спектр 2-бутанола

Если фотоэлектрон удаляется со связывающей молекулярной орбитали, величина K меньше, а если с разрыхляющей орбитали соответственно больше, чем значение, которое входит в аналогичное соотношение для неионизированной молекулы. Таким образом фотоэлектронная спектроскопия позволяет установить характер молекулярных орбиталей, если сравнить фотоэлектронную частоту $\omega_{сп}$ с частотой колебаний ω_e для неионизированной (свободной) молекулы. Значения данных частот связаны с адиабатическим (I_a) и вертикальным (I_b) потенциалами

ионизации соотношением:

$$I_b - I_a = 1,2 \left(\frac{v_{сп}}{v_e} - 1 \right) \quad (59)$$

Разница величин ($I_b - I_a$) может быть использована для 3- или 4-атомных молекул для расчета изменений межатомного расстояния Δr и валентного угла $\Delta \theta$, обусловленных фотоионизацией:

$$\Delta r^2 = r^2 (\Delta \theta)^2 = 0,543 (I_b - I_a) \mu^{-1} \cdot \omega_e^{-2} \quad (60)$$

(межатомное расстояние в ангстремах, масса в атомных единицах массы, частота в 1000 см^{-1}).

Интенсивность полосы I_{MO} , связанной с некоторой молекулярной орбиталью, определяется интенсивностями полос I_{AO} , связанных с атомными орбиталями A_λ и заселенностями этих орбиталей $P_{A\lambda}$ (по Малликену)

$$I_{MO} = \sum_A I_{A\lambda} \cdot P_{A\lambda} \quad (61)$$

Интенсивности I_{AO} зависят от энергии фотона $h\nu$, поэтому по изменению I_{MO} можно качественно судить об участии различных АО в образовании данной молекулярной орбитали. Например, для 3d-орбитали никеля интенсивность полосы A_λ возрастает более чем в 10 раз при переходе от излучения He(I) к излучению He(II), поэтому рост интенсивности полосы для изучаемого электронного уровня молекулы указывает на значительный вклад 3d-орбиталей в волновую функцию данного состояния.

Техника эксперимента

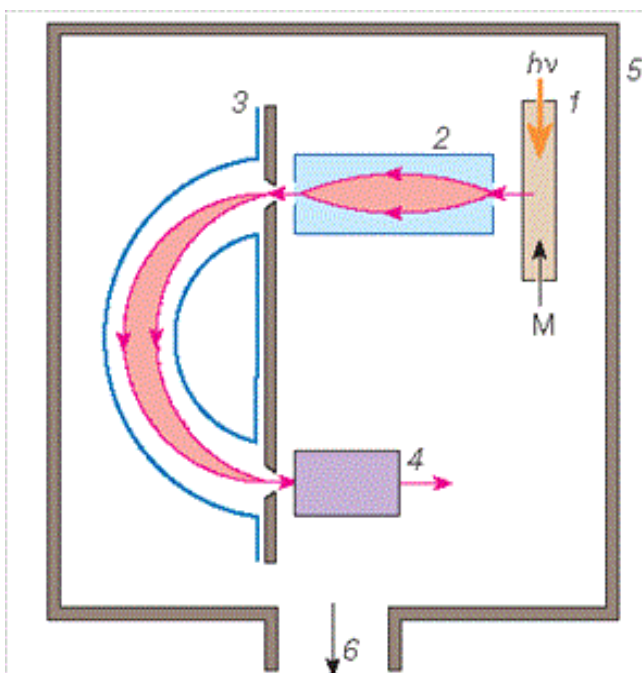


Рис. 30. Схема фотоэлектронного спектрометра с полусферическим анализатором электронов: 1 – ионизационная кювета, 2 – электростатическая линза, 3 – полусферический анализатор, 4 – вторичный электронный умножитель, 5 – корпус анализатора с магнитным экраном, 6 – вход в вакуумную систему, М – ввод исследуемых молекул

Сложность эксперимента при получении ФЭС объясняется необходимостью соблюдения трех требований:

1. энергия фотонов должна быть достаточной для ионизации всех или значительной части электронных уровней;
2. разрешение в спектрах должно обеспечивать анализ колебательной структуры полос ($\Delta E \leq 0,1$ эВ);
3. вакуум в энергоанализаторе электронов не должен быть хуже 10^{-6} мм ртутного столба.

Схема одной из модификаций фотоэлектронного спектрометра, предназначенного для изучения газов и паров веществ, приведена на рис. 30. К основным узлам и системам спектрометра можно отнести источник фотонов, ионизационную кювету, энергоанализатор электронов, детектор

электронов, вакуумную систему и систему управления спектрометром и обработки информации. Отличительной особенностью спектрометров с источниками излучения в области вакуумного ультрафиолета является отсутствие каких-либо окон между источником излучения (разряд в потоке рабочего газа), ионизационной кюветой, анализатором и детектором электронов.

Источники излучения. Первым двум требованиям из перечисленных выше удовлетворяет излучение разряда в гелиевой проточной лампе при давлении около 1 мм. рт. ст. Резонансная линия (переход $1s \leftarrow 2p$) отвечает

энергии фотона 21,22 эВ ($\lambda = 584 \text{ \AA}$), что достаточно для ионизации от 60 до 80% валентных уровней. Линия перехода $1s \leftarrow 3p$ приблизительно в 20 раз слабее и анализу ФЭ-спектров не мешает. С увеличением плотности тока в разряде появляется резонансная линия ионов He^+ ($h\nu = 40,8 \text{ эВ}$) с интенсивностью, достаточной для наблюдения ФЭ-спектров.

Для изучения остовных уровней наиболее удобным оказалось характеристическое изучение рентгеновских трубок с алюминиевым или магниевым анодом. Энергия AlK_α – и MgK_α – линий 1486,6 и 1253,6 эВ соответственно достаточна для изучения фотоэмиссии всех элементов. Полуширина дублетных линий 0,7 эВ (Mg) и 0,85 эВ (Al) при разрешающей силе энергоанализаторов $E/\Delta E = 10^4$ позволяет получать спектры фотоэлектронов $1s$ -уровней элементов C, N, O, F с разрешением 1,0-1,2 эВ.

В последние два десятилетия интервал энергии фотонов от 40 до 1200 эВ заполнили источники синхротронного излучения. Электроны, движущиеся по круговой траектории с релятивистскими скоростями, излучают непрерывный спектр в очень узком конусе, направленном по касательной к электронной орбите. Для выделения нужной энергии фотонов используют монохроматоры. Источники синхротронного излучения расширили возможности метода ФЭС, поскольку появилась возможность исследовать: 1) для одного образца с высоким разрешением как валентные, так и внутренние уровни; 2) зависимость сечений ионизации уровней от энергии фотонов и 3) угловую зависимость выхода электронов по линейной поляризации излучения.

Ионизационная кювета изготавливается так, чтобы обеспечить оптимальное давление исследуемого пара в кювете (10^{-1} – 10^{-2} мм рт. ст.) при давлении в области анализатора электронов 10^{-6} мм рт. ст. и давлении гелия в источнике излучения 1 мм рт. ст. Необходимые перепады давления достигаются использованием длинного тонкого капилляра для ввода излучения в кювету и тонкой щели для вывода фотоэлектронов.

Энергоанализатор электронов – центральная часть любого электронного спектрометра. В первых экспериментальных установках были использованы светосильные и простые в изготовлении цилиндрические коаксиальные анализаторы с задерживающим электростатическим полем. Но разрешающая сила таких анализаторов сравнительно низкая ($E/\Delta E < 200$). В большинстве современных серийных спектрометров высокая разрешающая сила энергоанализаторов ($E/\Delta E \sim 10^4 \div 10^5$) достигается пропусканием электронов через диспергирующее электростатическое поле, в котором отклонение является функцией энергии электрона. В отечественных анализаторах отклоняющее поле создается между двумя концентрическими полусферами. Для записи всего спектра ступенчато изменяется потенциал между обкладками конденсатора либо между выходной щелью ионизационной кюветы и входной щелью анализатора.

Детекторами электронов в современных спектрометрах с отклоняющими электростатическими анализаторами служат открытые вторичные электронные умножители, изготовленные из стеклянной трубки в виде спирали.

Обработка по специальной технологии внутренней поверхности трубки (канала) позволяет достигать коэффициент усиления 10^7 . Для сокращения времени записи спектров в последнее десятилетие вместо одноканального умножителя в некоторых спектрометрах применяют многоканальные умножители. В таких спектрометрах одновременно записывается участок спектра.

Вакуумная система спектрометров, включающая диффузионные и форвакуумные насосы, обеспечивает в области анализатора электронов остаточное давление 10^{-6} мм. рт. ст., при котором средняя длина свободного пробега электронов много больше размеров спектрометра.

Измерения энергий связи валентных электронов молекул в газовой фазе позволяет проверить точность теоретических расчетов, установить закономерности электронного строения молекул в изоэлектронных, изовалентных и т. п. рядах, выявить влияние заместителей, установить их донорно-акцепторные свойства. Фотоэлектронные спектры известны примерно для 10000 свободных молекул. ФЭС позволяют не только установить энергии (потенциалы) ионизации, но и определить такие важные характеристики, как симметрия, преимущественная локализация и связывающий характер многоцентровых МО.

Практическое применение метода. Данный метод спектрального анализа отличается высокой абсолютной и относительной чувствительностью. Метод позволяет с большой точностью определять в растворах около восьмидесяти элементов в малых концентрациях, поэтому он широко применяется в биологии, медицине, в геологии, почвоведении и других областях науки, а также в металлургии для исследований и контроля технологических процессов.

Рентгеновские спектры, возникающие при бомбардировке атомов мишени тяжёлыми ионами высокой энергии, дают информацию о распределении излучающих атомов по кратности внутренних ионизаций. Рентгеноэлектронная спектроскопия находит применение для определения энергии внутренних уровней атомов, для химического анализа и определения валентных состояний атомов в химических соединениях.

Для твердых тел фотоэлектронная спектроскопия позволяет определить положение уровня Ферми и распределение электронной плотности. При изучении адсорбции могут быть установлены:

- характер присоединения молекулы к поверхности;
- тип взаимодействия молекулы с поверхностью;
- роль различных молекулярных орбиталей во взаимодействии с поверхностью и пр.

Важной характеристикой является изменение интенсивности полосы при изменении угла α между направлением фотонов и нормалью к поверхности, а также угла β между нормалью к поверхности и направлением вылета фотоэлектронов. Установлено, например, что молекула СО присоединяется по граням (111) кристаллов Pt и Pd таким образом, что ось СО располагается

вертикально, а при адсорбции по грани Pt (110) ось CO отклонена от нормали к поверхности на 26°. Относительные интенсивности полос фотоэлектронных спектров позволяют качественно судить о составе атомных орбиталей, линейная комбинация которых образует данную молекулярную орбиталь.

В основе всех точных методов ФЭС лежит теорема Кумпанса, о которой говорилось выше, потенциалы ионизации можно представить как собственные значения энергий МО со знаком минус, так как полосы, возникающие в спектре изучаемой молекулы, соответствуют энергии ее МО.

Рассмотрим пример расшифровки УФ ФЭС водорода, если известны потенциалы ионизации для одной из полос спектра:

V	ПИ, эВ	ПИ - ПИ ₀	(ПИ - ПИ ₀) / v
0	15,45	–	–
1	15,72	0,27	0,27
2	15,98	0,53	0,265
3	16,21	0,76	0,253
4	16,43	0,98	0,245
5	16,63	1,18	0,236
6	16,83	1,38	0,230
7	17,01	1,56	0,223
8	17,17	1,72	0,215
9	17,35	1,90	0,211
10	17,45	2,00	0,200

В рамках модели ангармонического осциллятора разность колебательной энергии при переходе с $v'=0$ на $v'=v'$ можно выразить по уравнению (62)

$$\Delta E_v^+ = \tilde{\nu}_e^+ \cdot V \left[1 - (V'^1) \cdot x_e' \right], \quad (62)$$

а

$$\text{ПИ} = \text{ПИ}_0 - \Delta E_v^+, \quad (63)$$

тогда с учетом колебательного квантового числа

$$\frac{\ddot{I} \dot{E} - \ddot{I} \dot{E}_0}{V'} = \tilde{\nu}_e^+ \cdot V - \left[\tilde{\nu}_e^+ x_e' (V' + 1) \right]. \quad (64)$$

ПИ и частота выражены в обратных метрах, для перевода в эВ необходимо умножение на $8065 \cdot 10^2$.

Согласно уравнению (64), зависимость (ПИ-ПИ₀) / v' от (v'+1) должна быть прямолинейной, на оси ординат будет отсекается отрезок, равный $\tilde{\nu}_e^+$, а тангенс угла наклона будет равен $|\tilde{\nu}_e^+ x_e'|$.

Согласно построенной зависимости найденные значения указанных величин составили $2298 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$ и $62.3 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$, что хорошо согласуется с табличными данными: $2300 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$ и $62.5 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$, соответственно.

Если тонкая структура спектра выражена нечетко, то $\tilde{\nu}_e^+$ можно рассчитать как

$$\frac{PI - PI_0}{\nu'} \approx \tilde{\nu}_e^+ . \quad (65)$$

Значения частот, рассчитанных по уравнениям (65) и (64), следует сравнить с частотой для неионизированной молекулы и сделать вывод о связывающем или разрыхляющем характере МО, с которой удален электрон. Так, для молекулы водорода характеристическая частота $\tilde{\nu}_e = 4396,55 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$, что значительно больше, чем $\tilde{\nu}_e^+$ для молекулярного иона водорода. Таким образом, удаление электрона с $\sigma 1s$ -МО молекулы H_2 приводит к уменьшению частоты колебаний, а значит к ослаблению связи в молекуле. Из этого следует, что $\sigma 1s$ -МО является разрыхляющей.

Несмотря на то, что теоретическое объяснение явления фотоэлектронной эмиссии (внешнего фотоэффекта) было дано еще в начале XX столетия в работах А. Эйнштейна и А.Ф. Иоффе, экспериментальная реализация спектроскопии валентных фотоэлектронов атомов и молекул в газовой фазе задержалась почти на 60 лет. Спектры электронов, выбитых из молекул в газовой фазе вакуумным ультрафиолетовым излучением, впервые экспериментально были зарегистрированы в Научно-исследовательском институте физики СПбГУ академиком А.Н. Терениным, профессором Ф.И. Вилесовым и аспирантом Б.Л. Курбатовым в 1961 году. Через год аналогичный эксперимент был проведен Д. Тёрнером и М. Аль-Джебоури в Англии. Российские ученые для исследования валентных электронов многоатомных молекул (производных бензола) применили монохроматизированное излучение разряда в водороде, а английские – проточную гелиевую лампу, позволившую получить практически монохроматичное излучение в ВУФ-диапазоне ($\lambda = 584 \text{ \AA}$) без применения диспергирующих устройств.

Энергия квантов резонансной линии гелия недостаточна для ионизации внутренних (остовных) оболочек атомов и молекул, поэтому позже в Швеции в группе К. Зигбана был создан спектрометр с рентгеновским ультрамягким источником излучения. Первый вариант метода ФЭС с УФ-источниками излучения получил аббревиатуру УФЭС, а второй – РФЭС или ЭСХА (электронная спектроскопия для химического анализа). С выпуском серийных спектрометров (70-е годы XX в.) метод ФЭС в двух модификациях стал основным методом изучения электронной структуры химических соединений и твердых тел.

9. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Масс-спектрометрия – физико-химический метод анализа, основанный на переводе молекул образца в газовую фазу с последующей ионизацией, разделением ионов и их регистрацией. Задачи, решаемые этим методом, носят преимущественно аналитический характер для установления состава неизвестного соединения. Масс-спектрометрия также используется в термодинамических исследованиях для экспериментального определения величин энергий ионизации, парциального давления компонентов, энтальпий сублимации и испарения, констант равновесия реакций.

Данный метод также применяется для обогащения препарата необходимым изотопом.

Физические основы метода. Любой масс-спектрометрический эксперимент включает в себя следующие стадии:

1. ввод образца в масс-спектрометр;
2. перевод образца в газовую фазу и его ионизация;
3. разделение ионов по величинам m/z : m и z – масса и заряд иона;
4. регистрация ионов.

Исходный образец первоначально может находиться в любом агрегатном состоянии, в ходе эксперимента он переводится в газовую фазу. Далее молекулы образца в виде пучка поступают в ионизационную камеру. Электроны под действием ускоряющего напряжения движутся от катода к аноду, сталкиваясь в объеме ионизационной камеры с молекулами анализируемого вещества. Если энергия быстрых электронов существенно больше энергии ионизации молекул, то при столкновении происходит распад молекулы на фрагментные или осколочные ионы.

Далее образующиеся ионы разделяются в масс-анализаторе по величине m/z . Исторически первым был **магнитный масс-анализатор**, схема которого приведена на рис. 31. Радиус дуги, по которой движутся ионы, прямо пропорционален отношению m/z :

$$R = \left(\frac{2 \cdot m \cdot U}{z \cdot e} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot B^{-1}, \quad (66)$$

где U – ускоряющее напряжение; B – индукция магнитного поля.

Таким образом, изменяя величину B , можно зарегистрировать ионы с любым отношением m/z . Величина ионного тока обычно составляет 10^{-9} – 10^{-17} А, поэтому для его измерения используют электрометры или вторичные электронные умножители в сочетании с высокочувствительными усилителями постоянного тока. В результате эксперимента получают масс-спектр исследуемого образца. Пример масс-спектра приведен на рис. 32.

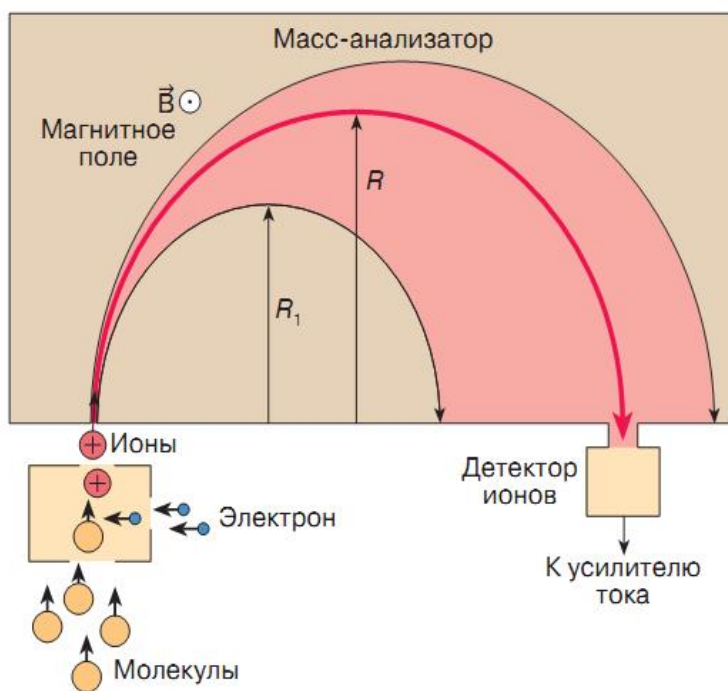


Рис. 31. Ионизация электромагнитным ударом и разделение ионов по величине m/z в магнитном масс-анализаторе

($m/z=40$), азоту N_2 ($m/z=28$), метану CH_4 ($m/z=16$), водороду H_2 ($m/z=2$)).

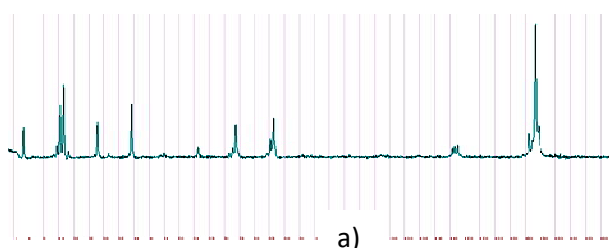
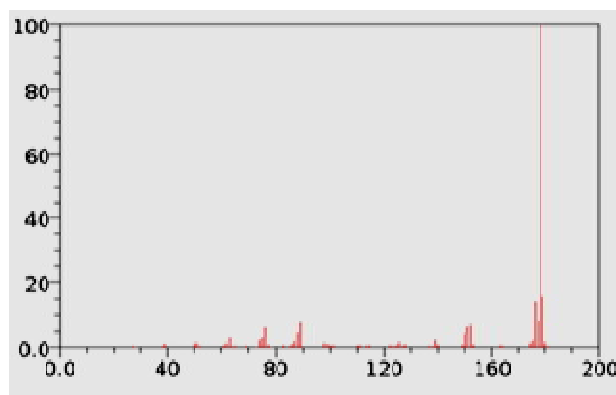


Рис. 32. Масс-спектр антрацена (экспериментальный образец) (а) и масс-спектра антрацена из базы NIST (б)



б)

Для идентификации вещества полученный в ходе эксперимента масс-спектр сравнивается с масс-спектром, содержащемся в базах данных.

К наиболее известным библиотекам следует отнести: **NIST** (www.webbook.nist.gov/chemistry), **WILEY07** (www.sisweb.com/software/ms/wiley.htm), **SDBS** (www.sdb.srioddb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi). Пример масс-спектра антрацена из базы NIST приведен на рис. 29, б. Сравнение спектров, приведенных на рис. 29, а и б позволяет сделать вывод о том, что экспериментальный и масс-спектр, взятый из базы данных библиотек, хорошо согласуются друг с другом.

По положению максимумов пиков можно найти величину m/z для молекулярного иона, а также для всех фрагментных ионов и установить путь фрагментации молекулы. Так, исходя из вида спектра, приведенного на рис.32, можно определить, что при фрагментации антрацена образуется молекулярный ион $[C_{14}H_{10}]^+$ (крайний пик справа; $m/z=178$), а также фрагментные: $[C_{12}H_8]^+$ ($m/z=152$), $[C_7H_5]^+$ ($m/z=89$), $[C_6H_3]^+$ ($m/z=75$), $[C_5H_3]^+$ ($m/z=63$), $[C_4H_3]^+$ ($m/z=51$). Пики в начальной области масс-спектра соответствуют присутствовавшим в системе остаточным газам (аргону Ar

В настоящее время широко используются совмещенные методы масс-спектрометрии, среди которых можно выделить масс-спектрометрию, в которой используются два масс-анализатора, хроматомасс-спектрометрию, комбинации электронографа и дериватографа с масс-спектрометром. Примеры современных приборов приведены на рис. 33.



Рис.33. Современные масс-спектрометры «Thermo Scientific Executive Plus» и «FINNIGAN LTQ FT» (слева направо)

Разнообразие задач, решаемых методом масс-спектрометрии, делают его востребованным во многих областях современной химии. Основным применением метода по-прежнему является идентификация, а также установление формул химического строения веществ, преимущественно, с молекулярной массой более 1 000 Да (1 Да (дальтон) = 1 а.е.м. = $1.66 \cdot 10^{-27}$ кг).

В неорганической химии масс-спектрометрический метод применяют для исследования химического состава поверхности материалов, анализа микропримесей в кристаллах, металлах, сплавах и полупроводниках.

Для решения задач космохимии и геохронологии используется изотопная масс-спектрометрия, изучающая природные и техногенные вариации изотопного состава химических элементов. Велика роль масс-спектрометрии в аналитической биохимии. С ее помощью определяют пути метаболизма лекарственных средств, идентифицируют метаболиты и разрабатывают новые биологически активные препараты. Метод используется в ядерной энергетике для определения степени обогащения расщепляющихся материалов и их чистоты.

Основоположником метода масс-спектрометрии считается Джозеф Джон Томсон, в 1911–1912 годах создавший первый прибор для получения спектра масс положительных ионов. В 1918 году Фрэнсис Астон добился улучшения фокусировки ионного пучка и впервые открыл изотопы элементов. В это же время американский ученый Артур Демпстер сконструировал первый масс-спектрометр с магнитным масс-анализатором и электронным измерением ионных токов.

Дальнейшее развитие метод получил в 1950-е годы, когда в анализаторе стали одновременно использоваться электрическое и магнитное статические поля (приборы с двойной фокусировкой), что существенно повысило разделяющую способность.

10. ФЛУОРЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Флуоресцентная спектроскопия – спектрофлуориметрия, флуориметрия – это вид электромагнитной спектроскопии, позволяющий изучить флуоресцентные свойства вещества. Под действием ультрафиолетового или видимого излучения электроны в молекулах образца переходят в возбужденное состояние, что обуславливает свечение рассматриваемого соединения, как правило, в видимой области спектра. Схема процессов поглощения света и флуоресценции приведена на рис. 34.

Флуоресцентная спектроскопия является одним из самых быстрых и точных методов исследования структуры, динамики и свойств молекул, являющихся флуорофорами, или веществами, имеющими в своем составе фрагменты, которые обладают флуоресценцией.

Флуоресценция – это физическое явление, суть которого заключается в кратковременном поглощении кванта света **флуорофором** с последующим испусканием кванта, который имеет свойства, отличные от исходного.

Флуоресценция является одним из видов фотолюминесценции с временем жизни возбужденного состояния порядка 10^{-11} – 10^{-6} с. Флуоресценцию не стоит путать с фосфоресценцией, при которой исследуемое вещество излучает поглощенную энергию лишь спустя некоторое время. Время жизни возбужденного состояния при фосфоресценции составляет 10^{-3} – 10 с.

При нормальных условиях подавляющее большинство молекул находится в основном электронном состоянии (S_0). Молекулы могут поглощать кванты электромагнитного излучения определенной энергии и переходить в возбужденное состояние (S_1). Этот процесс соответствует переходу одного электрона с ВЗМО на НСМО. Возбуждение большинства флуорофоров ($S_0 \rightarrow S_1$) происходит под действием коротковолнового ультрафиолетового ($\lambda=300$ – 400 нм) или видимого ($\lambda=400$ – 800 нм) света.

После перехода флуорофора в возбужденное состояние происходит релаксация – процесс, при котором молекула теряет часть своей энергии; при этом она опускается до самого низкого колебательного подуровня электронного уровня S_1 . В жидкой среде при нормальных условиях этот процесс происходит примерно за 10^{-12} с.

Согласно **правилу Каши** именно с самого низкого колебательного подуровня электронного уровня S_1 происходит переход в основное электронное состояние S_0 , что сопровождается флуоресценцией. Этот процесс осуществляется примерно за 10^{-9} с.

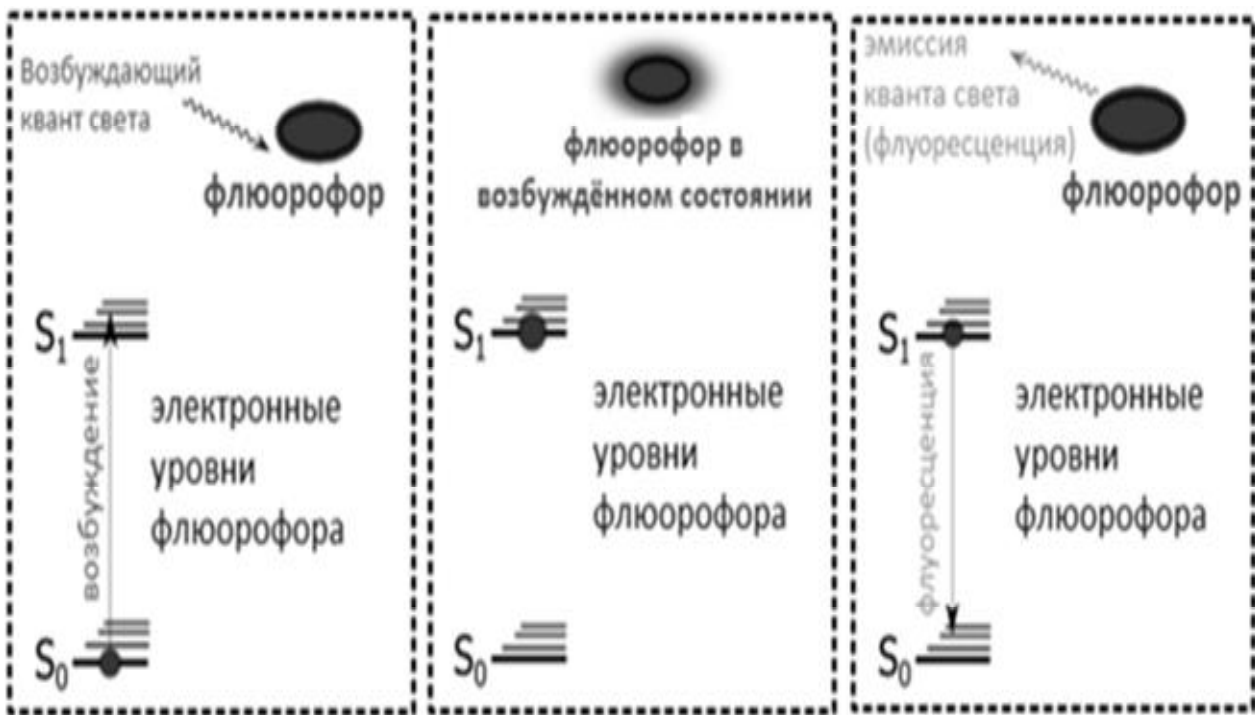


Рис. 34. Схема процессов поглощения света и флуоресценции

Из-за потери энергии, в частности, во время релаксации флуоресцентное излучение имеет меньшую энергию и, соответственно, большую длину волны по сравнению со светом, который поглощается во время возбуждения. Это явление получило название «*стоксов сдвиг*» (рис. 35). Процесс флуоресценции сопровождается рядом и других, не описанных выше, переходов.

В частности, за время существования молекулы в возбужденном состоянии может состояться внутренняя конверсия, то есть без излучательный переход $S_1 \rightarrow S_0$ переход. Существует также возможность перехода молекулы в триплетное состояние $S_1 \rightarrow T_1$ за счет интеркомбинационной конверсии. Картина всех возможных переходов иллюстрирует диаграмма Яблонского,

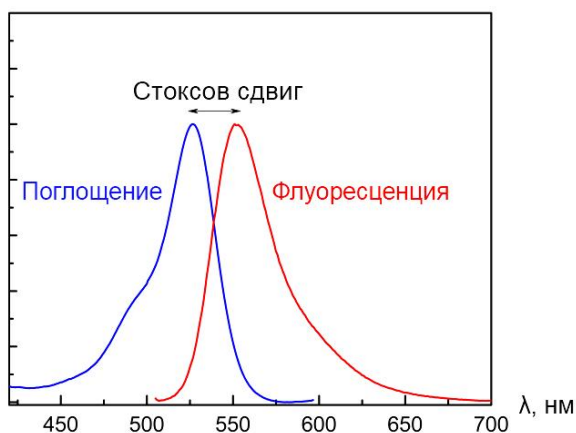


Рис. 35. Спектр поглощения и испускания родамина 6G (стоксов сдвиг ~ 25 нм)

которая приведена на рис. 36. Существует ряд количественных параметров, описывающих флуоресцентное излучение:

1. **Интенсивность флуоресценции (I_F)**: этот параметр пропорционален количеству фотонов, которые достигают детектора в единицу времени. Величина интенсивности флуоресценции зависит как от исследуемого образца, так и от прибора, на котором осуществляют измерения.

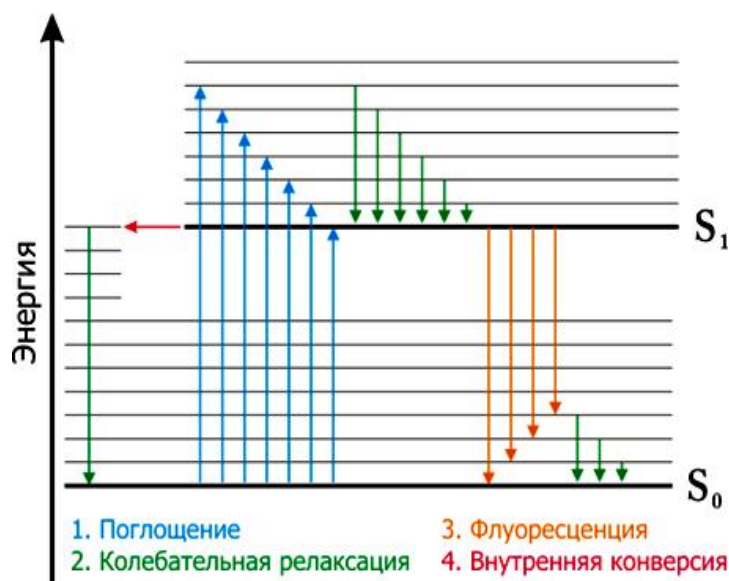


Рис. 36. Диаграмма Яблонского

2. **Спектр флуоресценции** ($I_F = f(\lambda_{em})$): является зависимостью интенсивности флуоресценции от длины волны детекции (λ_{em}), зафиксированной при устойчивом значении длины волны возбуждения (λ_{ex}). В

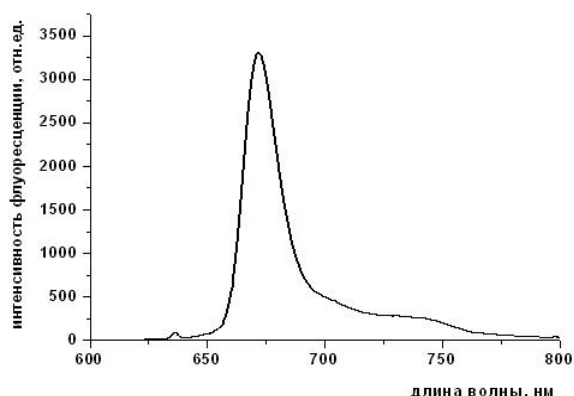


Рис. 37. Спектр флуоресценции фотодитазина в физиологическом растворе ($\lambda_{ex} = 638$ нм)

простейшем случае зависимость имеет вид асимметричной кривой с одним максимумом (рис. 37). Позиция максимума эмиссии показывает, каким цветом флуоресцирует соединение: так, максимум флуоресценции при 450 нм примерно соответствует синему свету, а максимум при 650 нм – красному.

3. **Время жизни флуоресценции** (τ_F): эта величина характеризует среднее время существования возбужденного флуорофора в большой популяции. Флуоресценция является стохастическим процессом, то есть каждая от-

дельно взятая молекула может излучить фотон за время как более короткое, так и более длинное, чем τ_F . Если построить график затухания флуоресценции во времени, он будет иметь вид экспоненциальной кривой.

4. **Квантовый выход флуоресценции** (Φ): этот параметр показывает, какая доля поглощенных фотонов излучается в виде флуоресценции. Рассчитывается по формуле:

$$\Phi = \frac{N_{изл}}{N}. \quad (67)$$

Как отмечалось выше, флуоресценция конкурирует с рядом других процессов, например, с такими, как внутренняя и интеркомбинационная конверсии.

Кроме них существует также возможность разрушения флуорофора путем химического превращения (фотообесцвечивание). Вследствие этого количество фотонов, излучаемых в виде флуоресценции, всегда ниже, чем количество поглощенных фотонов ($\Phi < 1$).

5. Анизотропия флуоресценции (r): эта величина показывает, насколько изменяется ориентация возбужденных молекул (насколько свободно вращается молекула) за время существования возбужденного состояния. Зная интенсивности флуоресцентного света, поляризованного в параллельной I_1 и перпендикулярной – I_2 плоскостях, анизотропию можно рассчитать по формуле:

$$r = \frac{I_2 - I_1}{I_2 + 2I_1}. \quad (68)$$

Свободные флуорофоры в жидких растворителях при нормальных условиях вращаются быстро, что вызывает полную деполаризацию ($r = 0$). Если флуорофор связан с большой биомолекулой, например, с белковой глобулой, такой комплекс вращается в пространстве медленнее, что приводит к ненулевым значениям анизотропии. Анизотропия флуоресценции широко используется для изучения белков и взаимодействий между ними.

Иногда интенсивность флуоресценции существенно уменьшается при наличии определенных соединений в растворе. Такое явление называется «**тушение флуоресценции**», а соединения, которые его вызывают – тушителями (гасителями). Классическим примером является кислород, который является тушителем для многих органических флуорофоров. Тушение бывает *статическим* и *динамическим*. При статическом тушении флуорофор в основном электронном состоянии образует нефлуоресцентный комплекс с тушителем. При динамическом тушении образуется обычное возбужденное состояние, которое разрушается тушителем еще до того, как успевают произойти флуоресцентная эмиссия. Математически тушение флуоресценции описывается **уравнением Штерна – Фольмера**:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + k_{SV} [Q] \quad (69)$$

где F_0/F – отношение начальной флуоресценции к флуоресценции в присутствии тушителя; k_{SV} – константа Штерна–Фольмера; $[Q]$ – концентрация тушителя.

Зависимость $F_0/F=f(Q)$ называется графиком Штерна–Фольмера и приведена на рис. 38.

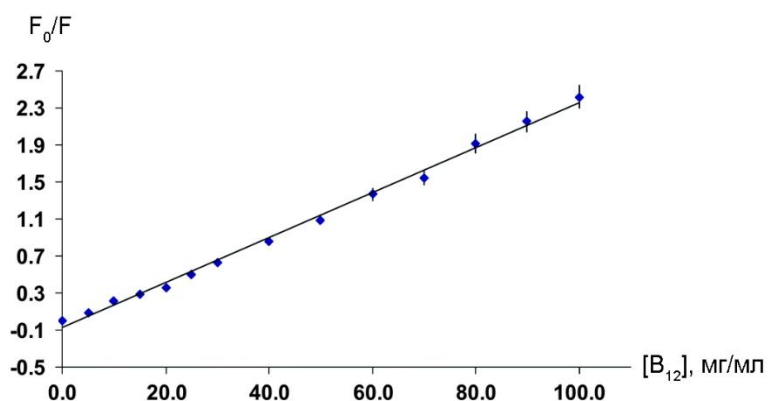


Рис. 38. График тушения флуоресценции CdS витамином B₁₂ в координатах Штерна–Фольмера

Свойством флуоресценции обладают далеко не все химические соединения. Как правило, флуорофором является карбо- или гетероциклическое ядро, которое поглощает энергию определенной длины волны и после этого выделяет энергию другой длины волны. Примером естественного флуорофора является протеиногенная аминокислота – триптофан; ее флуоресцентные свойства широко используются для изучения конформаций, динамики и взаимодействий триптофансодержащих белков. Существует большое разнообразие искусственных флуоресцентных соединений с различными фотофизическими свойствами; среди них выделяют четыре основных класса:

1. **Малые органические флуорофоры:** к этому крупнейшему классу флуоресцентных соединений относятся небольшие органические вещества, содержащие несколько ароматических фрагментов. Практическое значение имеют производные нескольких базовых структур – кумарина (1), флуоресцеина (4), родамина (5), борфторидных комплексов дипирролилметена BODIPY (2), цианиновых (3) и скавриновых (6) красителей (рис. 39).

Особенностью малых органических флуорофоров является то, что их флуоресценцию можно «*включать*» с помощью минимальных изменений в химической структуре. Это свойство широко используется при создании флуоресцентных зондов.

Примером является флуоресцеин, который может существовать в форме двух таутомеров: в нефлуоресцентной лактонной и флуоресцентной открытой форме (рис. 40).

2. **Флуоресцентные наночастицы:** другой группой флуоресцентных соединений являются полупроводниковые нанокристаллы или квантовые точки. При уменьшении физических размеров частиц полупроводника до нанометровых они начинают проявлять свойства, отличные от объемных полупроводников. В частности, речь идет о квантовых эффектах.

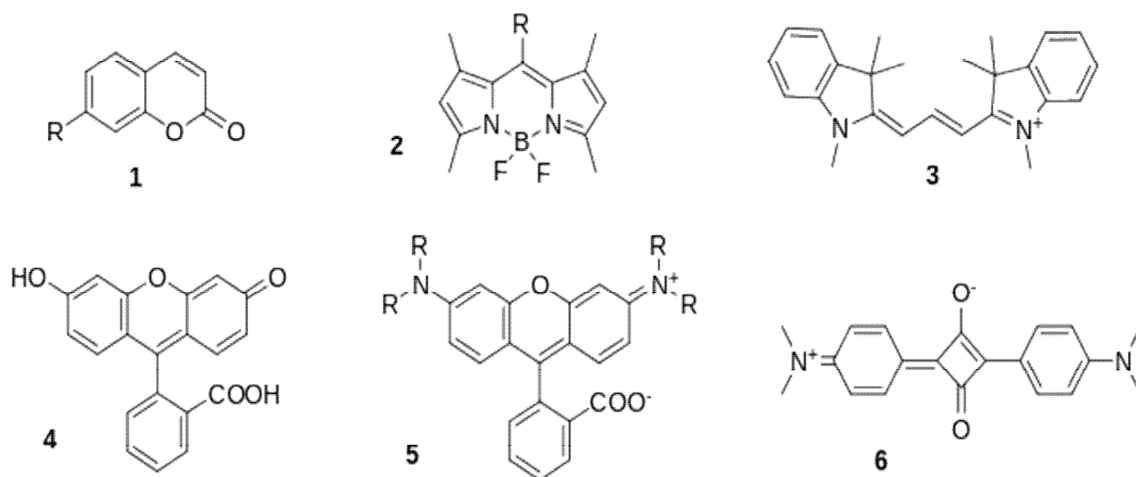


Рис. 39. Структурные формулы представителей основных классов малых органических флуорофоров

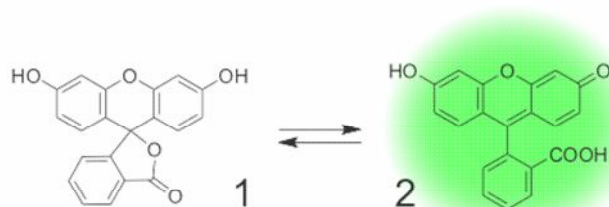


Рис. 40. Равновесие между лактонной (1) и открытой (2) формами флуоресцеина

При взаимодействии квантовой точки с электромагнитным излучением образуется экситон, который заперт в потенциальной яме. Рекомбинация экситона приводит к высвобождению энергии. Благодаря этому частицы нанометровых размеров, например, такие, как селенид кадмия **CdSe**, способны поглощать свет и флуоресцировать. Фотофизические свойства квантовых точек отличаются от свойств других групп флуорофоров.

Квантовые точки дают узкий и симметричный спектр эмиссии, положение максимума которого зависит от диаметра квантовой точки и материала, из которого она образована.

Основным преимуществом квантовых точек над малыми органическими флуорофорами являются высокие квантовые выходы флуоресценции и высокая устойчивость к фотообесцвечиванию. В то же время, квантовые точки имеют и ряд недостатков: во-первых, это большие физические размеры, превышающие величину большинства биологических молекул; во-вторых, материалы, из которых изготавливаются квантовые точки, очень токсичны для живых клеток и организмов.

Явление флуоресценции было впервые зафиксировано случайно. В 1565 году испанский ботаник и врач Николас Монардес наблюдал за странным голубым свечением воды, которая находилась в чашке, произведенной из особой породы дерева

Ligirium perhitiem. В 1845 году Джон Гершель записал первый спектр флуоресценции хинина.

В 1852 году Джордж Стокс, также изучая хинин, установил, что флуоресцентное излучение имеет большую длину волны, чем свет, который поглощается во время возбуждения образца. Как было сказано выше, это явление получило название «Стоксов сдвиг». Кроме того, именно Стокс ввел термин «флуоресценция». Он же был первым ученым, который предложил использовать явление флуоресценции для нужд химического анализа. В 1867 году швейцарский химик Фридрих Гоппельсродер впервые поставил научный эксперимент, основанный на явлении флуоресценции. Он разработал метод качественного определения иона алюминия в растворе за счет образования комплекса металла с морином (флавонолом), проявляющим флуоресцентные свойства.

Основными приборами для изучения флуоресценции в лабораторных условиях являются спектрофлуориметры. Упрощенная схема такого прибора приведена на рис. 41.

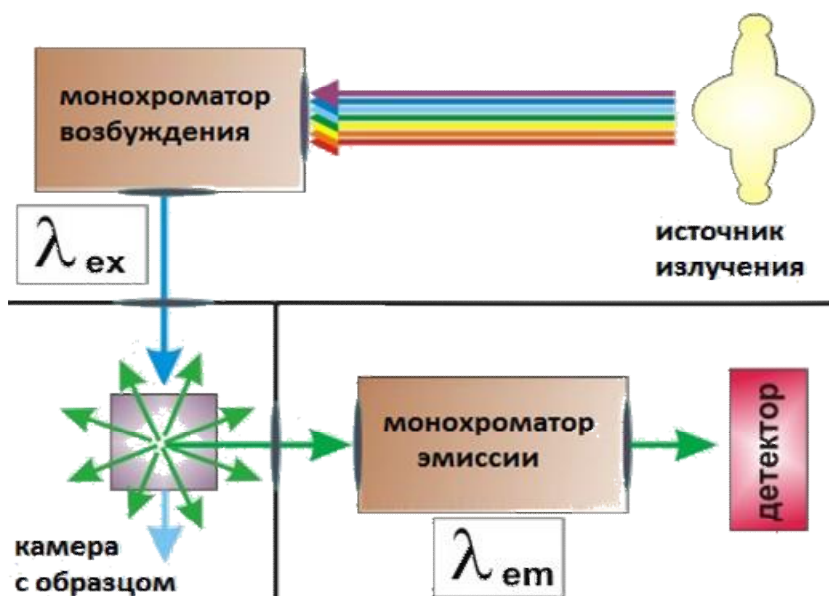


Рис. 41. Упрощенная схема спектрофлуориметра

В спектрофлуориметрах используют различные источники света, чаще всего ксеноновые лампы высокого давления. Они дают широкий спектр эмиссии (от ультрафиолетового до инфракрасного света). Излучение от лампы поступает к монохроматору возбуждения, который дает на выходе свет с определенной нужной длиной волны λ_{ex} . После этого монохроматический луч направляется на образец, вызывая его флуоресценцию. Важным является то, что флуоресцентная эмиссия изотропна, то есть ее интенсивность одинакова во всех направлениях (не зависит от угла, под которым она наблюдается). Это дает возможность легко отделить ее от возбуждающего света. Расположение детектора под углом 90 град. к направлению возбуждения дает возможность улавливать исключительно те фотоны, которые являются результатом флуоресцентной эмиссии.

Флуоресцентный свет пропускается сквозь монохроматор эмиссии. После этого интенсивность светового потока с длиной волны λ_{em} измеряется с помощью детектора. Перечисленные выше компоненты спектрофлуориметра в

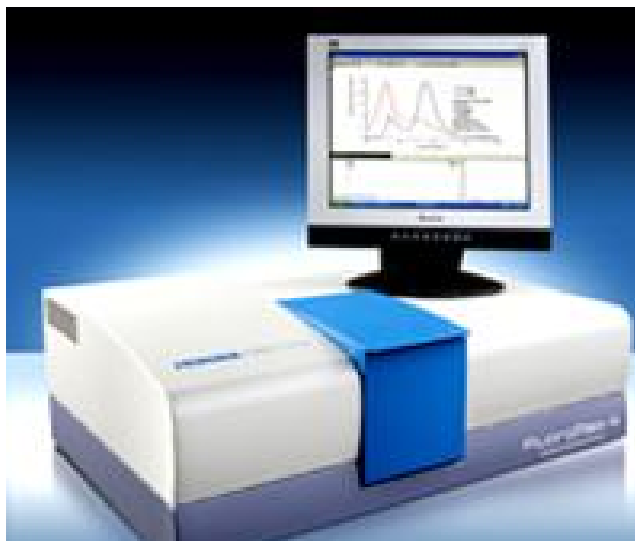


Рис. 42. Современный компактный флуориметр

различных вариантах и комбинациях присутствуют во всех приборах, измеряющих флуоресценцию. В зависимости от назначения прибора, конфигурация и характеристики каждого из элементов системы могут варьироваться.

В настоящее время имеется большое число приборов (рис. 42), предназначенных для разнообразных приложений метода флуориметрии. Существуют спектрофлуориметры для стационарных и динамических измерений, в том числе для отслеживания кинетики химических и биохимических процессов в

режиме реального времени, работающие как в фазово-модуляционном, так и импульсном режимах измерения времен затухания флуоресценции и пр. Метод флуоресцентной спектроскопии используется в материаловедении, а также в биохимии и цитологии. Его основными преимуществами перед другими методами исследования являются:

1. **Сверхвысокая чувствительность:** флуориметрия является абсолютным лидером по своей чувствительности, превосходя все другие методы детекции. Современные приборы могут идентифицировать даже отдельные флуоресцентные молекулы, что поспособствовало развитию отдельного направления – **одномолекулярной флуоресцентной спектроскопии**.

2. **Высокая скорость ответа:** флуоресценция является очень быстрым процессом, который происходит в наносекундной шкале времени. За секунду одна молекула флуорофора может излучить миллионы фотонов, каждый из которых содержит информацию об окружении, в котором находилась молекула непосредственно перед эмиссией.

3. **Мультиплексность детекции:** то есть возможность наблюдения за несколькими объектами одновременно, если они закодированы флуорофорами с разными цветами эмиссии, причем спектры флуоресценции флуорофоров должны при этом не перекрываться.

4. **Совместимость с живыми организмами:** существует возможность проводить исследования с использованием флуоресцентных методов анализа на живых организмах, так как УФ-свет не поглощается биологическими макромолекулами и не влияет на процессы, происходящие в клетке.

Области применения метода флуоресцентной спектроскопии в биохимии и цитологии куда более обширны. Проводя измерения анизотропии в стационарном и динамическом режимах, можно определить микровязкость клеточных мембран и оценить вращательную диффузию белков. Из анализа спектров флуоресценции можно сделать вывод о полярности области связывания и положении этого участка (внутри или снаружи макромолекулы), а также изучить реакции ассоциации различных соединений с белками, ДНК, мембранами. Изучая тушение флуоресценции (по времени затухания или по спектру в стационарном режиме), можно определить pH и концентрации ионов-тушителей (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) с помощью подходящих флуоресцентных зондов; оценить насыщение молекулярным кислородом; выявить доступность флуорофоров для тушителей и определить скорости диффузии тушителя к флуорофору; выяснить места локализации флуорофоров в белках и мембранах, а также определить их проницаемости для различных тушителей.

В материаловедении спектрофлуориметрия применяется, в основном, для изучения флуоресценции квантовых точек и углеродных нанотрубок, различных неорганических полупроводников, органических соединений и материалов. Изучая тушение флуоресценции по времени затухания или по спектру можно определить pH и концентрации ионов-тушителей (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) с помощью подходящих флуоресцентных зондов; оценить насыщение молекулярным кислородом; выявить доступность флуорофоров для тушителей и определить скорости диффузии тушителя к флуорофору; выяснить места локализации флуорофоров в белках и мембранах, а также определить их проницаемости для различных тушителей.

Интересные факты. В 1877 году Адольф Байер использовал флуоресцеин для доказательства того, что реки Дунай и Рейн соединены подземными каналами. Ученый внес в воду Дуная 10 кг флуорофора. Через три дня в водах Рейна появилась характерная зеленая флуоресценция флуоресцеина.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

Вращательные спектры

Задача 1. По межъядерному расстоянию молекулы $^{28}\text{Si}^2\text{H}$ ($r_e=1,521 \text{ \AA}$):

1. Рассчитайте энергию вращения молекулы на шести энергетических уровнях, начиная с 1-го. С использованием полученных данных изобразите схему энергетических уровней и покажите на ней возможные переходы. Опишите их особенности.
2. Определите относительную заселенность указанных уровней.
3. Рассчитайте волновые числа линий во вращательном спектре молекулы, которые могут возникнуть при переходах между указанными уровнями.
4. С использованием полученных данных изобразите схему вращательного спектра молекулы с учетом интенсивности линий. Опишите его особенности.



Задача 2. В микроволновой области спектра поглощения некоторого вещества XC^{12} обнаружены линии с волновыми числами (m^{-1}): 40780,47; 43693,37; 46606,26. $r_e=1,120 \text{ \AA}$.

1. Определите атомную массу атома X.
2. Определите порядковые номера данных линий в спектре.

Задача 3. В микроволновой области спектра $^{28}\text{Si}^{16}\text{O}$ обнаружены линии с волновыми числами (m^{-1}):

2182,2	2327,6	2473,1	2618,6	2764,1	2909,5
--------	--------	--------	--------	--------	--------

1. Определите среднее значение момента инерции и межъядерное расстояние.
2. Определите порядковые номера данных линий в спектре.

Задача 4. В микроволновой области спектра поглощения некоторого вещества ХО^{16} обнаружены линии с волновыми числами (m^{-1}): 1704,87; 2045,84; 2386,82. $r_e=1,151 \text{ \AA}$.

1. Определите атомную массу атома X.
2. Определите порядковые номера данных линий в спектре.

Задача 5. По межъядерному расстоянию молекулы $^{32}\text{S}^{14}\text{N}$ ($r_e=1,495 \text{ \AA}$):

1. Рассчитайте энергию вращения молекулы на шести энергетических уровнях, начиная с 7-го. С использованием полученных данных изобразите схему энергетических уровней и покажите на ней возможные переходы. Опишите их особенности.

2. Определите относительную заселенность указанных уровней.
3. Рассчитайте волновые числа линий во вращательном спектре молекулы, которые могут возникнуть при переходах между указанными уровнями.
4. С использованием полученных данных изобразите схему вращательного спектра молекулы с учетом интенсивности линий. Опишите его особенности.

ИК – спектроскопия

Задача 1. Даны частоты "центров" трех первых полос поглощения HF: $\tilde{\nu}_1=3960,64 \cdot 10^2$, $\tilde{\nu}_2=7739,4 \cdot 10^2$, $\tilde{\nu}_3=11337,8 \cdot 10^2$ м⁻¹ (см.рис.9). Рассчитать собственную частоту колебаний ядер молекулы $\tilde{\nu}_e$, ангармоничность $\tilde{\nu}_e x$, фактор ангармоничности, силовую постоянную **k** и оценить энергию диссоциации HF **D₀**.

Задача 2. На основании анализа тонкой вращательной структуры спектра HF рассчитать вращательную постоянную **B**, момент инерции **I** и межъядерное расстояние **r**, если среднее расстояние между соседними линиями для **J''=0, 1** как в **P**-, так и в **R**-ветви $\Delta\tilde{\nu}$ равно $40,28 \cdot 10^2$ м⁻¹.

Задача 3. По частотам линий в **P**- и **R**-ветви спектра HF рассчитать **B₀**, **B₁**, **B_e** и α , а также средний момент инерции и среднее межъядерное расстояние **r** для **v=0** и **v=1**. Значения частот, приведенные ниже, соответствуют полученному спектру молекулы HF.

m	J'' _R	$\tilde{\nu}_{i,R}, \text{M}^{-1}$	J'' _P	$\tilde{\nu}_{i,P}, \text{M}^{-1}$	$\frac{(\tilde{\nu}_R - \tilde{\nu}_P)_m}{2} =$	$\frac{\Delta\tilde{\nu}_{R,P}}{2m} =$ $= B_0 + B_1$	B ₀ -B ₁ по R-ветви	B ₀ -B ₁ по R-ветви
1	0	400099	1	392029	4035,0	4035,0	—	—
2	1	403897	2	387770	8063,5	4031,7	—	—
3	2	407530	3	383365	12082,5	4027,5	—	—
4	3	410995	4	378722	16086,5	4021,6	—	—
5	4	414283	5	374147	20068,0	4013,6	—	—
6	5	417398	6	369341	24028,5	4005,0	—	—
7	6	420329	7	364416	27956,5	3995,0	—	—
8	7	423029	8	359516	31756,5	3969,5	75,9	75,9
9	8	425632	9	354414	35609,0	3956,5	75,5	75,8
10	9	427996	10	348956	39520,0	3952,0	75,9	75,9
11	10	430164	11	343595	43284,0	3935,0	75,8	75,8
Среднее						4000±40	75,85±0,2	

Задача 4. В табл. представлены основные характеристики ИК– и КР–спектров молекул CS_2 и SO_2 соответственно. В ИКС для SO_2 все три полосы не имеют простого PR-контура, тонкая вращательная структура плохо разрешается из-за большого количества линий.

Частоты колебаний в спектрах молекул

Частота нормальных колебаний, $\nu \cdot 10^{-2} \text{ м}^{-1}$	ИКС	СКР
Молекула CS_2		
397	Интенсивная полоса, отвечающая перпендикулярному колебанию	Колебание не активно в СКР
658	Колебание не активно в ИКС	Интенсивная линия
1532	Интенсивная полоса, отвечающая параллельному колебанию, вращательная структура полосы имеет PR-контур	Колебание не активно в СКР
Молекула SO_2		
518	Очень интенсивная полоса, параллельное колебание	Слабая линия
1151	Полоса средней интенсивности, параллельное колебание	Очень интенсивная линия
1362	Очень интенсивная полоса, перпендикулярное колебание	Очень слабая линия

1. Объясните, почему для CS_2 колебания с $\nu_1=397 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$ и $\nu_2=1532 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$ неактивны в СКР, а колебание с $\nu_2=658 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$ неактивно в ИКС, а для SO_2 все колебания активны в том и другом спектре.
2. Являются ли молекулы CS_2 и SO_2 линейными и имеют ли они центр симметрии ?

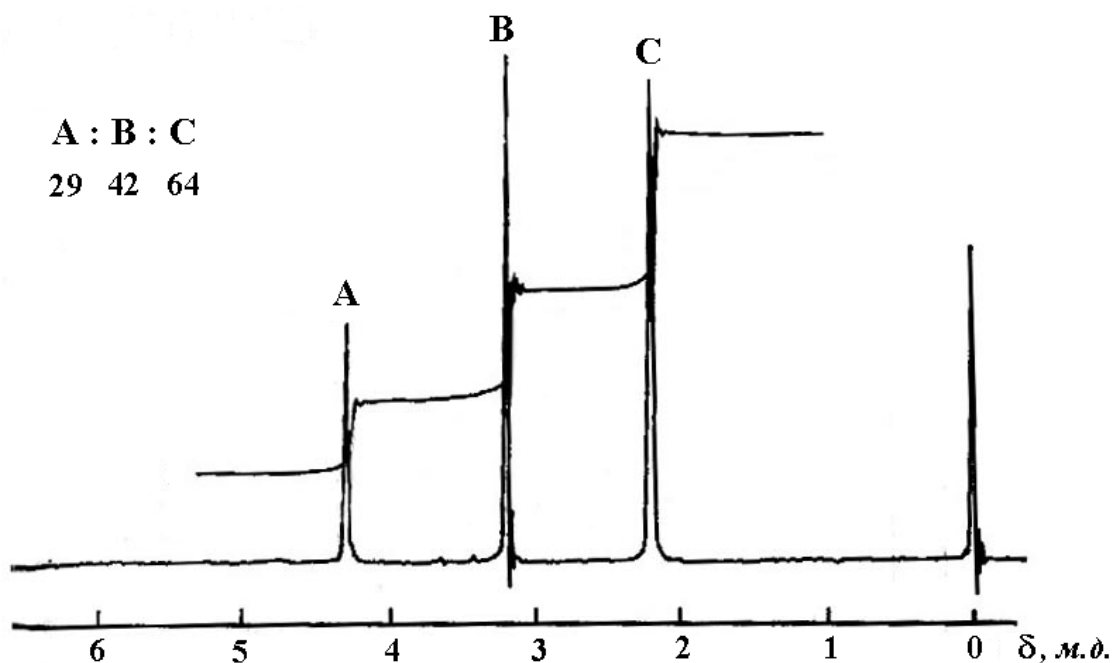
3. Используя справочные данные [37] (табл.109, с.180), соотнесите значения приведенных частот с типом нормальных колебаний: симметричные, асимметричные, валентные, деформационные.
4. Рассчитайте число нормальных колебаний в молекулах CS_2 и SO_2 и сопоставьте с числом наблюдаемых в ИКС и СКР полос. Если есть расхождение, то объясните его.

Резонансная спектроскопия

Задание 1. Определите число резонансных сигналов и соотношение их интенсивностей в ПМР-спектрах следующих веществ: а) хлористый метил; б) хлористый этил; в) хлористый н-пропил; г) хлористый изопропил; д) хлористый винил.

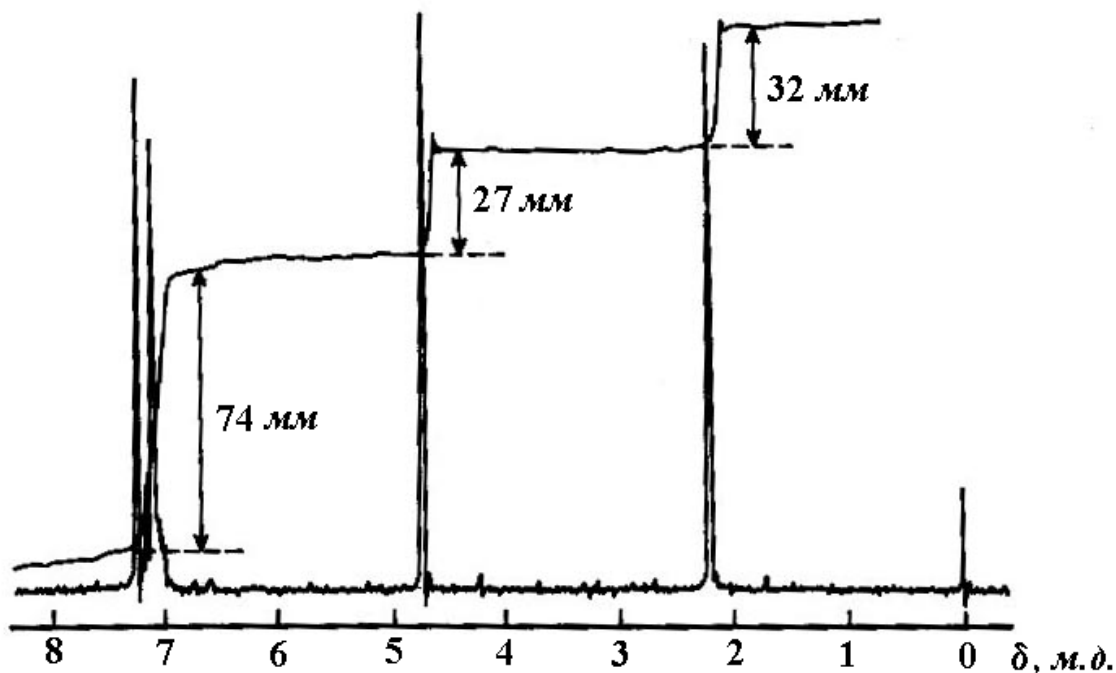
Задание 2. При интегрировании ПМР-спектра смеси ацетона, метиленхлорида и хлороформа были получены следующие высоты ступенек на интегральной кривой: 10; 18 и 36 мм для сигналов при $\delta=7,27$; 4,80 и 2,17 м.д. В каком молярном соотношении присутствуют эти вещества?

Задание 3. На рисунке приведен ПМР-спектр смеси метил-бензилового эфира и толуола. По данным интегральной кривой для метильных протонов эфира и метильных протонов толуола определите молярное соотношение компонентов смеси.



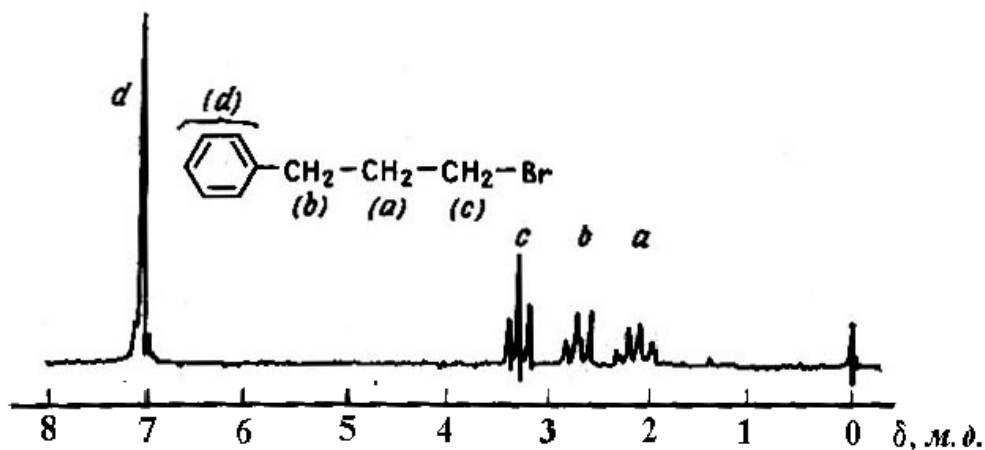
ПМР-спектр смеси метил-бензилового эфира и толуола

Задание 4. На рисунке приведен ПМР-спектр и интегральная кривая для смеси толуола, бензола и метиленхлорида. Сделайте отнесение сигналов с помощью данных табл. 4 и определите массовые доли компонентов смеси.



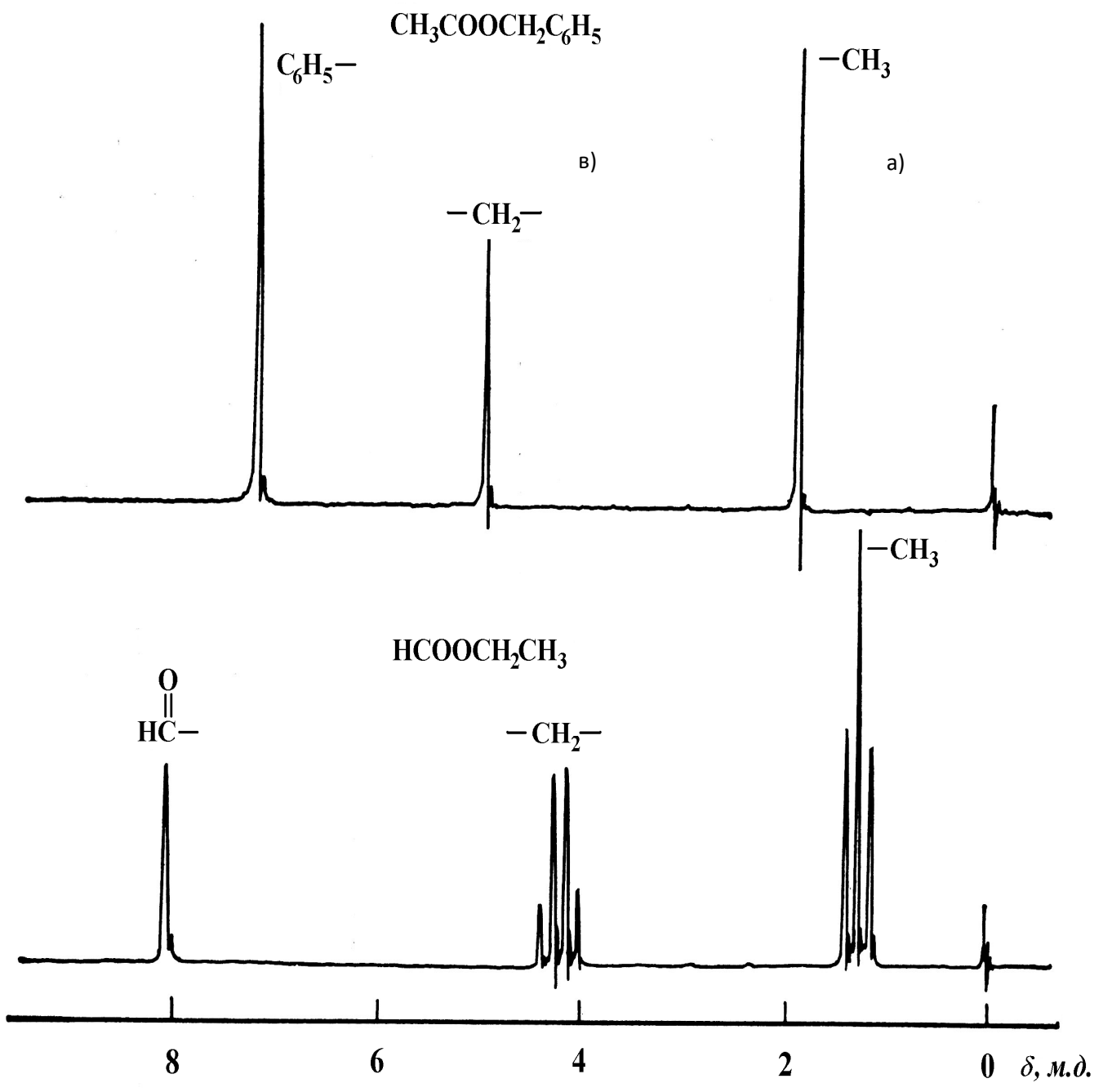
ПМР-спектр смеси толуола, бензола и метиленхлорида

Задание 5. На рисунке приведен ПМР-спектр 3-бром-1-фенилпропана. Проанализируйте тонкую структуру спектра. Оцените, какие из приведенных ниже констант взаимодействия: J_{ab} ; J_{ac} ; J_{bc} ; J_{ad} ; J_{bd} ; J_{cd} , отличны от нуля.



ПМР-спектр 3-бром-1-фенилпропана

Задание 6. На рисунке приведены резонансные сигналы метиленовой (а) и метиловой (в) групп бензилацетата ($\text{CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$) и этилформиата ($\text{HCOO-CH}_2\text{-CH}_3$). Почему для одних и тех же групп вид спиновых мультиплетов в этих соединениях отличается? Какому соединению отвечают синглетные сигналы?



ПМР-спектры этилформиата и бензилацетата

При решении задач 1÷6 раздела «Резонансная спектроскопия» используйте данные таблицы 4.

Электронные спектры

Задача 1. В таблице приведены значения частот для первых 20-ти электронно-колебательных переходов, совершаемых в пределах одной прогрессии. Рассчитайте все возможные молекулярные постоянные для молекулы Br_2 , находящейся в возбужденном состоянии.

ν' , см^{-1}	$\Delta\nu'$, см^{-1}	ν' , см^{-1}	$\Delta\nu'$, см^{-1}
13966	–	15145	93
14109	143	15232	87
14246	137	15314	82
14377	131	15390	76
14503	126	15461	71
14624	121	15524	63
14739	115	15578	54
14848	110	15622	44
14953	104	15654	32
15052	99	15681	27

Задача 2. В электронном спектре паров брома волновое число, отвечающее $[0 : 0]$ переходу, составляет $\nu' = 15828 \text{ см}^{-1}$. Пределу сходимости полос отвечает волновое число $\nu'_{\text{гран}} = 19574 \text{ см}^{-1}$. Энергия возбуждения атома брома соответствует $\nu'_{\text{ат}} = 3685 \text{ см}^{-1}$. Вычислите значения энергии диссоциации молекулы в основном и возбужденном состоянии. Полученные данные сравните со справочными данными.

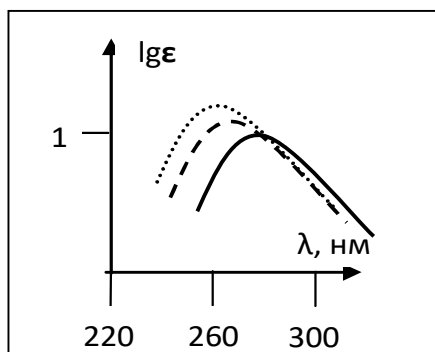
Задача 3. Для основного и возбужденного состояний молекулы C_2 значения частот и коэффициентов ангармоничности приведены в таблице:

Вид состояния	ν_e , см^{-1}	$x_e \cdot 10^3$
Основное состояние	1641,4	7,10
Возбужденное состояние	1788,2	9,19

Определите значение максимального квантового числа и энергий активации в основном и возбужденном состоянии.

Задача 4. В электронном спектре паров HF центр полосы, соответствующей переходу $[0 : 0]$, отвечает волновому числу 83236 см^{-1} . По мере удаления от центра полосы влево наблюдаются линии, для которых частоты равны 83236 см^{-1} и 83168 см^{-1} . Оценить значения вращательных постоянных, моментов инерции, равновесных межъядерных расстояний в

основном и возбужденном состоянии. Полученные результаты сравните со справочными данными.



Задача 5. Спектры поглощения ацетона в гексане, спирте и воде приведены на рисунке. Определите, какому растворителю соответствует каждая из кривых, и объясните последовательность их расположения.

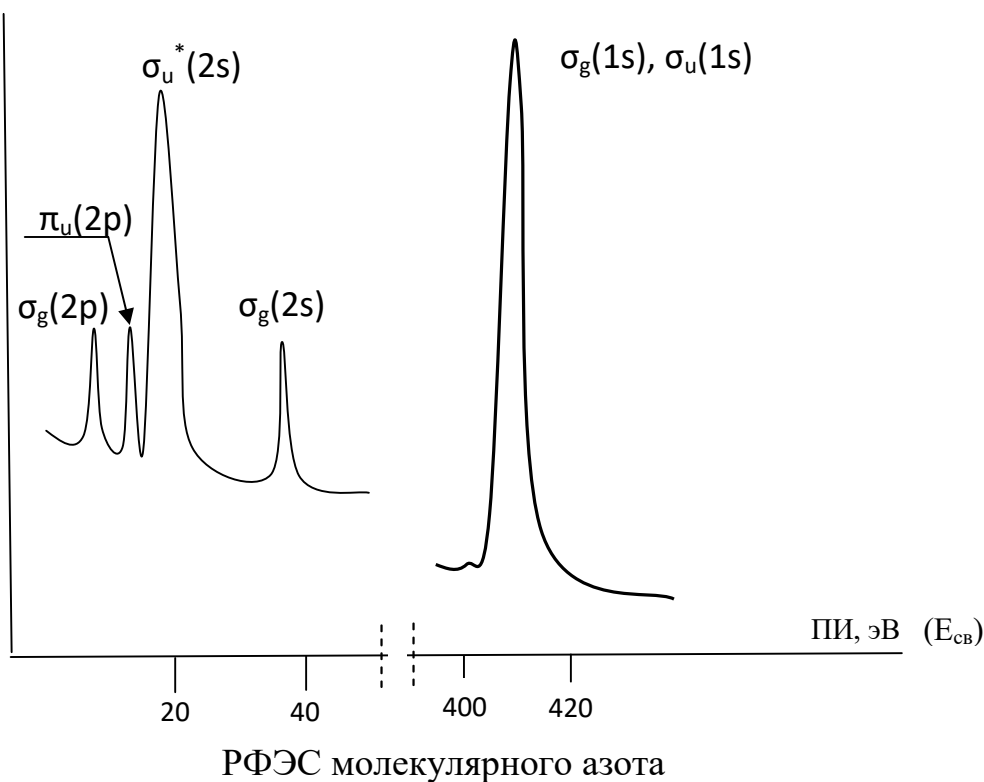
Электронный парамагнитный резонанс

Задача 1. В спектре поглощения $^{19}\text{F}^{79}\text{Br}$ в неполярном растворителе, обнаружены основная полоса поглощения, более интенсивная, и первый оберток, менее интенсивный. Их волновые числа соответственно равны $663,6 \cdot 10^2$ и $1318,2 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$. Определите частоту колебания атомов в молекуле и коэффициент ангармоничности.

Фотоэлектронные спектры

Задача 1. Исходя из спектра РФЭС молекулы азота, соотнести линии спектра и потенциалы ионизации ($E_{\text{св}}$) с энергиями МО.

Интенсивность



Задача 2. На основании электронной конфигурации молекулы N_2 : $(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p)^4(\sigma 2p)^2$ дать интерпретацию УФ ФЭС молекулярного азота:

- привести корреляционную диаграмму МО молекулы и АО атома N, указать уровни, с которых происходит ионизация молекулы;
- привести возможные конфигурации ионов N_2^+ , возникающих при ионизации молекулы N_2 ;
- расшифровать и объяснить тонкую колебательную структуру полос;
- рассчитать частоты собственных колебаний для различных состояний N_2^+ ;
- сравнить полученные данные с $\tilde{\nu}_e$ неионизированной молекулы и сделать заключение о связывающем или разрыхляющем характере МО, с которой удален электрон.

Квантовые числа колебательных уровней и ПИ в УФ ФЭС молекулы N_2

1 полоса

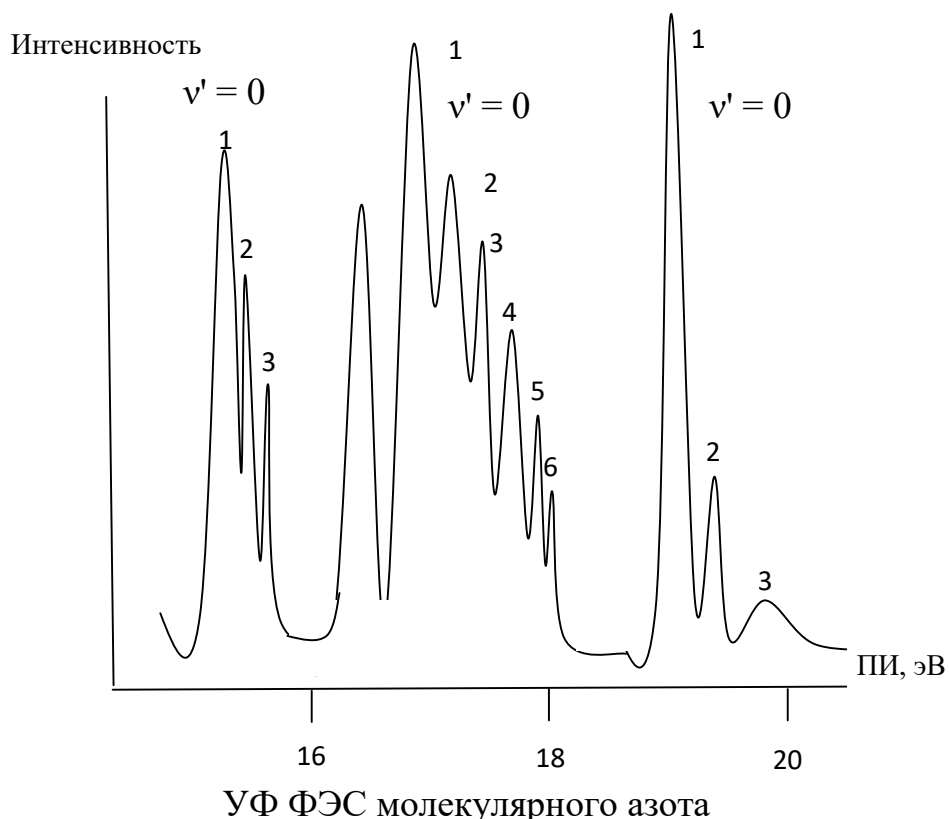
v'	0	1	2
ПИ, эВ	15,55	15,65	15,75

2 полоса

v'	0	1	2	3	4	5	6
ПИ, эВ	16,73	16,96	17,19	17,41	17,61	17,83	18,03

3 полоса

v'	0	1	2
ПИ, эВ	18,76	19,05	19,34



ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ И ПРОВЕРКИ ЗНАНИЙ ПО РАЗДЕЛУ "МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ"

1. Основы молекулярной спектроскопии. Виды спектров. Энергетические уровни и происхождение молекулярных спектров. Вероятность переходов и правила отбора. Определение молекулярных постоянных из спектров.
2. Какая область спектра называется инфракрасной?
3. В чем состоит основная аналитическая задача методов ИК– и КР–спектроскопии?
4. Какие изменения в молекуле происходят под воздействием ИК–излучения?
5. Какие колебания в молекуле называются валентными, а какие – деформационными?
6. Для каких аналитических задач используется «область отпечатков пальцев» ИК спектра?
7. На каком явлении основана ЯМР–спектроскопия? Что она изучает?
8. В чем заключается преимущество магнитно-резонансной томографии (МРТ) перед УЗИ?
9. Приведите примеры соединений, которые можно было бы изучить методом ЯМР–спектроскопии.
10. Какую информацию о структуре можно получить, используя метод РСА?
11. Какой вид излучения используется в методе РСА? Почему?
12. В чем вы видите главную трудность в проведении РСА?
13. Какое физическое явление лежит в основе рентгеноструктурного анализа? На чем рассеиваются рентгеновские лучи?
14. Какие методы определения структуры вещества вы знаете? Дайте им краткую характеристику.
15. Если бы у вас была возможность провести РСА, какие объекты бы вы изучили?
16. Какую область спектра называют ближним и дальним ультрафиолетом?
17. Сформулируйте закон Ламберта–Бугера–Беера. Чем определяется величина молярного коэффициента поглощения?
18. Дайте определение хромофора, ауксохрома.
19. Какое явление называется батохромным сдвигом? Какое явление называется гипсохромным сдвигом? Что называется гиперхромным и гипохромным эффектами?
20. Каково основное назначение метода масс-спектрометрии?
21. Получите выражение для радиуса дуги окружности, которую описывают ионы при движении к детектору.
22. На чем основана идентификация ионов в масс-спектре? Что характеризует высота пиков в масс-спектре?
23. Для каких целей могут применяться гибридные методы масс-спектрометрии?

24. Дайте определение понятия «флуоресценция». В чем заключается основное отличие флуоресценции от фосфоресценции?
25. Приведите диаграмму Яблонского (схематично) и опишите суть процессов, лежащих в основе флуоресценции.
26. Какие количественные параметры, описывающие флуоресцентное излучение, вы знаете?
27. Что такое флуорофор? Охарактеризуйте четыре основных класса флуоресцентных соединений. Какие из них вы считаете наиболее перспективными?
28. Дайте описание работы спектрофлуориметра и приведите его упрощенную схему.
29. Применение спектроскопии для идентификации и установления структуры веществ, исследования механизмов физико-химических процессов. Значение спектральных методов в химии.



ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

Используя различные высказывания ученых, писателей, философов о науке составьте эссе на тему:

1. *Значение науки для развития цивилизации*

2. *Где начало и конец познания?*

3. *Что есть истина, и где она скрывается?*

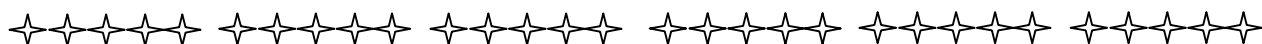
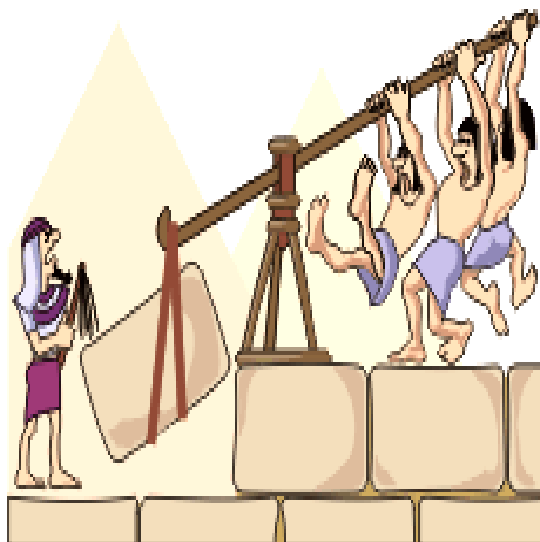
4. *Теория и практика как единое целое в поиске истины*

5. *Что мы знаем и не знаем об окружающем нас мире*

6. *Научный поиск и выбор пути познания*

7. *Спектроскопия будущего, ее возможности и перспективы применения*

8. *Произвольная тема (тема может быть предложена самим аспирантом)*



1. "Человечество находится еще на "детской" стадии своего развития. Всего десятки тысяч лет отделяют нас от первобытного состояния и всего несколько сотен лет от начала развития естествознания как науки. Человеческие знания, культура, мудрость будут непрерывно развиваться и совершенствоваться. Весь вопрос в том, чтобы в современном, еще в "детском" состоянии человечество не совершило непоправимых ошибок" (Н.Н. Семенов).

2. «Ограниченность науки и техники XX века такова, что именно фундаментальная наука – открытие принципиально новых фактов поведения природы – оказывает наиболее могущественное влияние на современный научно-технический прогресс – атомная энергетика, современная электроника, счетные машины и т.п. весь мировой опыт науки и техники XX века показывает, что чем важнее то или иное открытие для развития фундаментальной науки, тем более глубокое преобразование приносит оно производству» (Н.Н. Семенов).

3. "Я не мыслю другой жизни, как жизнь вместе с наукой" (Н.Н. Семенов).

4. «Всякая точная наука основывается на приближительности» (Б.Рассел).

5. «Сейчас, в последнюю четверть XX века, можно с уверенностью говорить, что глубочайшее изучение свойств и поведения материи, имеющее первичной целью объективное познание окружающего нас мира, одновременно является одним из могущественных факторов в деле создания сказочно новых производств, например, атомная энергетика, современная электроника и т.п., и мощного увеличения производительности труда» (Н.Н. Семенов).

6. «Все встречающиеся в природе изменения происходят так, что если к чему-либо нечего прибавить, то это отнимется у чего-то другого» (М.В.Ломоносов).

7. «Из мудрости вытекают следующие три особенности: выносить прекрасные решения, безошибочно говорить и делать то, что следует» (Демокрит).

8. «Тот, кто учится, не размышляя, впадает в заблуждение. Тот, кто размышляет, не желая учиться, окажется в затруднении» (Конфуций).

9. «Гораздо труднее увидеть проблему, чем найти ее решение. Для первого требуется воображение, а для второго только умение» (Л.Хиршфельд).

10. «Никакая теория не является чем-то объективным и тождественным природе» теория - это только образ или картина реальных физических явлений» (Л.Больцман).

11.«Бросая в воду камешки, смотри на круги, ими образуемые: иначе такое бросание будет пустою забавою» (Козьма Прутков).

12. «Наука не является и никогда не будет законченной книгой. Каждый важный успех приносит новые вопросы. Всякое развитие обнаруживает со временем все новые и более глубокие трудности» (А. Эйнштейн).

13. «Науку часто смешивают со знанием. Это грубое недоразумение. Наука есть не только знание, но и сознание, т.е. умение пользоваться знанием как следут» (В. Ключевский).

14. «Знания бывают двоякого рода: либо мы что-нибудь знаем, либо мы знаем, где найти об этом» (С.Джонсон, 1709-1784 гг., английский писатель).

15. «Гораздо легче найти ошибку, нежели истину. Ошибка лежит на поверхности, и ее замечаешь сразу, а истина скрыта в глубине, и не всякий может отыскать ее» (И.В.Гете).

16. «Кто не знает, куда идет, вероятно, придет не туда» (Л.Питер).

17. «Умственный труд едва ли не самый тяжелый труд для человека. Мечтать - легко и приятно, но думать трудно» (К.Ушинский).

18. «Надо много учиться, чтобы немного знать» (Ш.Монтескье, 1689-1755, французский философ-просветитель).

19. «Жажда знания, как и жажда богатства, усиливается по мере того, как мы все больше приобретаем» (Л.Стерн).

20. «Три пути ведут к знанию. Путь размышлений – самый благородный, путь подражания – самый легкий, путь опыта - самый горький» (Кун Цзы (Конфуций)).

21. «Есть только один путь постижения – отвечал Алхимик – действовать!» (Пауло Коэльо).

22. "Все сказано на свете: несказанного нет.

Но вечно людям светит несказанного свет" (Новелла Матвеева).

23. «На высокую башню можно подняться только по винтовой лестнице» (Ф.Бэкон).

24. «Кто не знает куда направляется, очень удивится, попав не туда». (М.Твен)

25. «Упражнения рождают мастерство» (Тацит).

26. «Невежды презирают науку, необразованные люди восхищаются ею, тогда как мудрецы пользуются ею» (Ф.Бэкон).

27. «Весло, погруженное в воду, кажется нам надломленным. Таким образом, важно не только то, что мы видим, но и как мы это видим» (М.Монтель).

28. «Корни всякого открытия лежат далеко в глубине и, как волны, бьющие о берег, много раз плещется человеческая мысль около подготовленного открытия, пока не придет девятый вал» (В.Вернадский).

29. «Прежде старайся исследовать вещи, находящиеся вблизи тебя, затем те, которые удалены от твоего зрения» (Пифагор).

30. «Не следует думать, что новые идеи побеждают путем острых дискуссий, в которых создатели нового переубеждают своих оппонентов. Старые идеи уступают новым таким образом, что носители старого умирают, а новое поколение воспитывается в новых идеях, воспринимая их как нечто само собой разумеющееся» (М. Планк).

31. «Потребность в образовании лежит в каждом человеке; народ любит и ищет образования, как любит и ищет воздух для дыхания». (Л.Н.Толстой)

32. «Всякое учение исходит от знания». (А.И.Южин)

33. «Когда факты доказаны, их сопоставляют и выводят из них правила» (Ж. Шапталь).

34. «Те, которые отдаются практике без знания, похожи на моряка, отправляющегося в дорогу без руля и компаса...практика всегда должна быть основана на хорошем знании теории» (Леонардо да Винчи).

35. «Человек может понять даже то, что представить себе не может». (Л.Д. Ландау).

36. «Знание того, какими вещи должны быть, характеризует человека умного, знание того, каковы вещи на самом деле, характеризует человека опытного, знание же того, как их изменить к лучшему, характеризует человека гениального». (Д.Дидро)

37. «Верно определяйте слова и вы освободите мир от половины недоразумений» (Рене Декарт).

38. «Час работы научит большему, чем день объяснений, ибо если я занимаю ребенка в мастерской, его руки работают в пользу его ума, он становится философом, считая себя только ремесленником» (Ж-Ж. Руссо).

39. «Научная гипотеза всегда выходит за пределы фактов, послуживших основой для ее построения» (В.И. Вернадский).

40. «Лучшая служба, которую может сослужить нам книга, это не только сообщить истину, но и заставить задуматься над ней» (Э. Хаббард).

41. «Природа так обо всем позаботилась, что повсюду ты находишь, чему учиться» (Леонардо да Винчи).

42. «Воображение важнее, чем знания. Знания ограничены, тогда как воображение охватывает целый мир, стимулируя прогресс, порождая эволюцию» (А.Пуанкаре).

43. «Глубокие идеи похожи на чистые воды, прозрачность которых затемнена их же глубиной» (К.Гельвеций).

44. «Необъятную сферу науки я себе представляю как широкое поле, одни части которого темны, а другие освещены. Наши труды имеют своей целью или расширить границы освещенных мест, или приумножить на поле источники света. Одно свойственно творческому гению, другое – проникательному уму, вносящему улучшения» (Д.Дидро).

45. «В учении нельзя остановиться» (Сюньцзы).

46. «Ничему того, что надо знать, научить нельзя. Все, что может сделать учитель – указать дорожки» (Р.Олдингтон).

47. «Чего Вы не понимаете, то не принадлежит вам» (И.Гете).

48. «Наука не сводится к сумме фактов, как знание не сводится к груде камней» (Анри Пуанкаре).

49. «Люди перестают мыслить, когда перестают читать» (Д.Дидро).

50. «Знание законов заключается не в том, чтобы помнить их слова, а в том, чтобы постигать их смысл» (М. Цицерон).

51. «Все знают, что это невозможно. Но вот приходит невежда, которому это неизвестно – он-то и делает открытие» (А. Эйнштейн).

52. «Если я сталкивался с новым наблюдением или мыслью, которая противоречила моим общим выводам, я обязательно и не откладывая делал короткую запись о них, ибо, как я убедился на опыте, такого рода факты или мысли обычно ускользают из памяти гораздо скорее, чем благоприятные для тебя» (Ч. Дарвин).

53. «Думаю, затем действую» (Биант).

54. «Знание органически связано с человеческим воображением. Этот на первый взгляд парадоксальный закон можно выразить так: сила воображения увеличивается по мере роста познания» (К.Г. Паустовский).

55. «Существует лишь один заменитель воображения – опыт» (Д.Боргезе).

56. «Ясность и истина не совпадают, но ясность – дополнение к истине» (Нильс Бор).

57. «Есть два вида истины – тривиальная, которую отрицать нелепо, и глубокая, для которой обратное утверждение – тоже глубокая истина» (Нильс Бор).

58. «Атомы движутся в пустом пространстве хаотично, сталкиваются и вследствие соответствия форм, размеров и положений ... либо сцепляются, либо расцепляются. Образовавшиеся соединения держатся вместе и таким образом производят возникновение сложных тел» (Демокрит, 460–370 гг. до Рождества Христова).

59. «Каждое из наших самых прочных убеждений может быть опрокинуто или, во всяком случае, изменено дальнейшими успехами знания» (Е.Гексли).

60. «Через забор перепрыгивают там, где он ниже» (Т.Фуллер).

61. «Недостаточно только получить знания, надо найти им приложение. Недостаточно только желать – надо делать» (И. Гете).

62. «Поистине серьезное стремление к какой-либо цели – половина успеха в ее достижении» (В. Гумбольдт).

63. «Перед ошибками захлопываем дверь.

В смятении истина: «Как я войду теперь?» (Р. Тагор).

64. «Вечная трагедия науки: уродливые факты убивают красивые гипотезы» (Томас Гексли).

65. «Долог путь поучения, короток и успешен путь примеров» (Сенека, римский государственный деятель).

66. «Нет стремления более естественного, чем стремление к знанию» (М.Монтель).

67. «Ковыляющий по прямой дороге опередит бегущего, который сбился с пути» (Ф.Бэкон).

68. «Чем фундаментальнее закономерность, тем проще ее можно сформулировать» (П.Капица).

69. «Кинетика химических реакций есть пограничная область химии и чистой физики, в которой физики и химики живут не в полном согласии. В частности, физики полагают, что химики должны производить такие решающие опыты, которые для эксперимента оказываются слишком трудными, зато химики ставят физикам такие теоретические задачи, которые являются чрезмерно запутанными» (К.Н. Хиншельвуд, 1929 г.).

70. «...главное, что нужно себе ясно представлять, это то, что всякое новое знание является нам в оболочке старых понятий, приспособленной для объяснения прежде всего опыта, и что всякая такая оболочка может оказаться слишком узкой для того, чтобы включить в себя новый опыт» (Н. Бор).

71. «Когда у нас собираются различные данные и мы можем уже пытаться делать общие выводы, наше мышление должно быть в состоянии взвешивать каждый отдельный факт и не впадать в ошибки из-за слишком скоропалительных выводов» (М. Фарадей).

72. «То, что мы знаем, - ограничено а то, чего мы не знаем, - бесконечно» (П.Лаплас).

73. «... воображение должно быть натренировано до такой степени, чтобы оно могло поставить вопрос в любом допустимом аспекте и даже в недопустимом; оно должно искать подобные случаи и аналогии, а также (если можно так выразиться) противоположности – обратные или контрастные аналогии» (М. Фарадей).

74. «Сколь бы сложной ни казалась проблема на первый взгляд, она, если к ней правильно подойти, окажется еще более сложной» (П. Андерсон).

75. «Исключения справедливы во всех случаях за исключением тех, когда справедливы правила» (Б. Бейнфест).

76. «Наука изощряет ум, ученье вострит память» (К. Прутков).

77. «Говорят, между двумя противоположными мнениями находится истина. Ни в коем случае!! Между ними лежит проблема» (И. Гете).

78. «Целью научных знаний должно быть направление ума таким образом, чтобы оно выносило прочные и истинные суждения о всех встречающихся предметах» (Р. Декарт).

79. «Все, что видим мы, - видимость только одна
Далеко от поверхности мира до дна
Полагай несущественным явное в мире
Ибо тайная сущность вещей не видна» (О. Хайям).

80. «Многие вещи нам непонятны не потому, что наши понятия слабы; но потому, что сии вещи не входят в круг наших понятий» (К. Прутков).

81. «Способности человека, насколько нас учит опыт и аналогии, безграничны; нет никакого основания полагать даже какой-нибудь воображаемый предел, на котором остановится человеческий ум» (Г.Т. Бокль).

82. «Первый шаг в сторону совершенствования состоит в выяснении того, чего нам не хватает... самообразование должно продолжаться всю жизнь» (М. Фарадей).

83. «Природа не терпит пустоты: там, где люди не знают правды, они заполняют пробелы домыслом» (Бернард Шоу).

84. «Вчера ушло от нас, а завтра не настало.
Есть лишь идущий час! И этого немало! (А. Джами).

85. «Для того чтобы усовершенствовать ум, надо больше размышлять, а не заучивать» (Р. Декарт).

86. «Нет ничего практичнее хорошей теории» (Р. Кирхгоф).

87. «В любой науке столько истины, сколько в ней математики» (Э. Кант).

88. «Математика наиболее совершенный способ водить себя за нос!» (М. Твен).

89. «Противоположность правильного высказывания – ложное высказывание. Но противоположность глубокой истины может быть другая глубокая истина» (Н. Бор).

90. «Многие учения сходны с оконным стеклом. Мы видим истину сквозь него, но оно же и отделяет нас от истины» (Д.Х. Джебран).

91. «...химия в основном наука экспериментальная. Одни только лекции могут дать в лучшем случае лишь общие представления об этой весьма обширной области знания» (М. Фарадей).

92. «Чтобы постичь окружающий нас мир, нужно знать его во всех подробностях, а так как этих подробностей бесчисленное множество, то и знания наши всегда поверхностны и несовершенны» (Ф. де Ларошфуко).

93. «Наука необходима народу. Страна, которая ее не развивает превращается в колонию» (Ф. Жолио-Кюри).

94. «Если запастись терпением и проявить старание, то посеянные семена знания непременно дадут добрые всходы. Ученья корень горек, но плод сладок» (Леонардо да Винчи).

95. «Никаким количеством экспериментов нельзя доказать теорию; но достаточно одного эксперимента, чтобы ее опровергнуть» (А.Эйнштейн).

96. «Правильное формулирование задачи – это проблема не менее сложная, чем само решение задачи и не нужно надеяться, что кто-то другой целиком сделает это за вас» (Н.С. Бахвалов).

97. "Это было невероятно счастливой случайностью, что мы занялись именно этой реакцией" (М. Боденштейн, ... о реакции разложения HI).

98. "Эта великая книга на полстолетия вперед наметившая путь развития химической кинетики" (Н.Н. Семенов о книге Я.Х. Вант-Гоффа "Очерки химической динамики", 1984 г.).

99. "Она мало, что дала для количественных расчетов скоростей химических реакций, но выработанные ею понятия и подходы стали поистине универсальным языком современной химии" (Р. Маркус о теории переходного состояния, 1995 г.).

100. "В основе любой физической теории лежат не формулы, а идеи и мысли" (А. Эйнштейн).

101. "Из всех услуг, которые могут быть оказаны науке, введение новых идей – самая важная" (Дж. Томсон).

102. "Химия создала свой предмет. Эта творческая способность, подобная искусству, коренным образом отличающая ее от остальных естественных и гуманитарных наук!" (М. Бергло).

103. «Два мира есть у человека – один, который нас творит,
Другой, который мы от века творим по мере наших сил" (Н. Заболоцкий).

104. «Снова и снова страсть к пониманию приводит нас к иллюзии, что человек способен постичь объективный мир рационально, в чистом мышлении, без каких-либо эмпирических оснований, – иначе говоря, метафизически» (А. Эйнштейн).

105. "При усвоении наук примеры полезнее правил" (И. Ньютон).



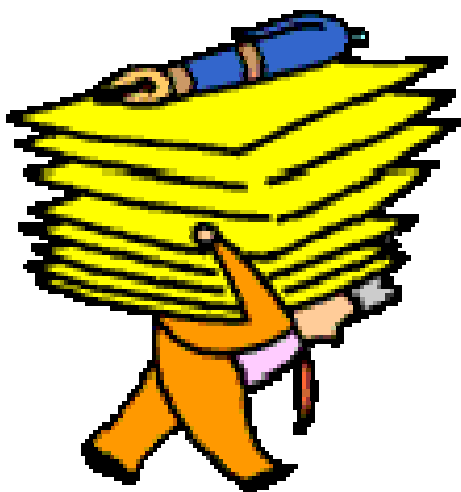
При написании эссе дополните список высказываний, приводя другие примеры афоризмов, дайте краткую характеристику их авторов.



БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Вишняков, А.В. Физическая химия / А.В. Вишняков, Н.Ф. Кизим. – М. : Химия, 2012. – 840 с.
2. Гостикин, В.П. Молекулярная и фотоэлектронная спектроскопия / В.П. Гостикин, А.Н. Александрова, А.А. Трунов. Иван. гос. хим.-технол. ун-т : ИГХТУ. Иваново, 2002. – 144с.
3. Физическая химия / под редакцией К.С.Краснова. – М. : Высш. шк., 1995. – 512 с.
4. Вилков, Л.В. Физические методы исследования в химии. Резонансные и электрооптические методы / Л.В. Вилков, Ю.А. Пентин. – М. : Высш. шк., 1989. – 280 с.
5. Вилков, Л.В. Физические методы исследования в химии. Структурные методы и оптическая спектроскопия / Л.В. Вилков, Ю.А. Пентин. – М. : Высш. шк., 1987. – 300 с.
6. Бенуэлл, К. Основы молекулярной спектроскопии ЯМР / К. Бенуэлл. – М. : Мир, 1980. – 560 с.
7. Эткинс, П. Физическая химия / П. Эткинс; пер. с англ. – М. : Мир, – 1980. – 580 с.
8. Бейкер, А. Фотоэлектронная спектроскопия / А. Бейкер, Д. Беттридж; пер. с англ. – М. : Мир, 1974. – 345 с.
9. Барковский, В.Ф. Физико-химические методы анализа. / В.Ф. Барковский. – М. : Высш. шк., 1972. – 320 с.
10. Пентин, Ю.А. Физические методы исследования в химии / Ю.А. Пентин, Л.В. Вилков. – М. : Мир, 2006. – 683 с.
11. Блюменфельд, А.А. Применение ЭПР в химии / А.А. Блюменфельд, В.В. Воеводский, А.Г. Семенов. – Изд-во СО АН СССР. – Новосибирск, 1962 – 306 с.
12. Задачник по физико-химическим методам анализа / Ю.С. Ляликов, М.И. Булатов, В.И. Бодю [и др.] – М. : Химия, 1972. – 318 с.
13. Альтшулер, С.А. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп / С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. – М. : Мир, 1972. – 284 с.
14. Пулл, Ч. Техника ЭПР-спектроскопии / Ч. Пулл; пер. с англ. – М. : ИЛ., 1970. – 328 с.
15. Абрагам, А. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов / А. Абрагам, Б. Блини; пер. с англ. – М. : ИЛ, 1972-73. – Т. 1-2. – 274 с.
16. Мейльман, М.Л. Введение в спектроскопию ЭПР активированных монокристаллов / М.Л. Мейльман, М. И. Самойлович. – М. : ИЛ., 1977. – 274 с.
17. Лакович, Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии / Дж. Лакович; пер. с англ. – М.: Мир, 1986. – 496 с.
18. Bright, F.V. Bioanalytical Applications of Fluorescence Spectroscopy. Analytical Chemistry / F.V. Bright. – 1988. – Vol. 60. – No.18. – P.1031A-1039A.
19. Sparks, J.S. The Covert World of Fish Biofluorescence / J. S.Sparks, R. C.Schelly, W. L.Smith. A Phylogenetically Widespread and Phenotypically Variable Phenomenon. Plos One. – 2014. – Vol. 9. – Iss. 1. – P.3541.
21. E. Arnold, K. Fluorescent Signaling in Parrots. Science / K. E. Arnold, P. F.Owens. – 2002. – Vol. 295. – Iss. 5552. P. 92.
22. Гюнтер, Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР / Х. Гюнтер; пер. с англ. – М. : Мир, 1984. – 478 с.

23. Дероум, Э. Современные методы ЯМР для химических исследований / Э. Дероум. – М.: Мир, 1992. – 403 с.
24. Каратаева, Ф.Х. Спектроскопия ЯМР в органической химии. Общая теория ЯМР. Химические сдвиги ^1H и ^{13}C / Ф.Х. Каратаева, В.В. Клочков.: учеб. пособие. Казань : Казан. федер. ун-т., 2013. – 129 с.
25. Дзюба, С.А. Основы магнитного резонанса / С.А. Дзюба; Новосибирский ун-т., Новосибирск, 1994. – 123 с.
26. Черкасов, В.К. Методы ЭПР и ЯМР в органической и элементоорганической химии / В.К. Черкасов, Ю.А. Курский, К.А. Кожанов; Электр. учеб. пособие. – Н. Новгород : Нижегородский гос. Ун-т, 2010. – 53 с.
27. Вертц, Дж. Теория и практика метода ЭПР / Дж. Вертц, Дж. Болтон. – М. : Мир, 1975. – 161 с.
28. Богдан, Т.В. Основы рентгеновской дифрактометрии / Т.В. Богдан. – М. : Мир, 2005. – 64 с.
29. Князев, А.В. Основы рентгенофазового анализа / А.В. Князев, Е.В.Сулейманов. – Н. Новгород : Нижегородский гос. Ун-т, 2005. – 23 с.
30. Никольский, А.Б. Физические методы исследования неорганических веществ / А.Б. Никольский. – Казань : Казанский федер. Ун-т, 2013. – 141 с.
31. Браун, Д. Спектроскопия органических веществ / Д. Браун, А. Флloyd, М. Сейнзбери. – М. : Мир, 1992. – 300 с.
32. Сильверстейн, Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Г. Басслер, Т. Моррил. – М. : Химия, 1972. – 311 с.
33. Булатов, М.И. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа / М.И. Булатов, И.П. Калинин. – М. : Химия, 1998. – 111 с.
34. Комбинационного рассеяния спектроскопия. Химическая энциклопедия.– М. : Советская энциклопедия, 1990. – Т. 2. – С.436-438.
35. Накамото, К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
36. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А.А. Равделя. – Л. : Химия, 1983. – 240 с.
37. Нефедов, В.И. Электронная структура химических соединений / В.И. Нефедов, В.И. Вовна. – М. : Мир, 1987. – 157 с.
38. Вовна, В.И. Электронная структура органических соединений по данным фотоэлектронной спектроскопии / В.И. Вовна, В. И. Нефедов. – М. : Мир, 1991. – 218 с.
39. Зигбан, К. Электронная спектроскопия / К. Зигбан, К. Нордлинг, А.Фальман. – М. : Мир, 1971. – 219 с.
40. Нефедов, В.И. Рентгеноэлектронная и фотоэлектронная спектроскопия / В.И. Нефедов. – М. : Знание, 1983. – 327 с.



ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение в молекулярную спектроскопию.	3
1.1. Происхождение молекулярных спектров.	4
1.2. Классификация молекулярных спектров по областям электромагнитного излучения	5
1.3. Регистрация молекулярных спектров	7
2. Вращательные спектры молекул.	10
3. Колебательная спектроскопия молекул	12
3.1. Колебательные спектры поглощения двухатомных молекул	13
3.2. Колебания и ИК-спектры многоатомных молекул	21
3.3. Техника эксперимента	28
4. Спектроскопия комбинационного рассеяния	29
4.1. Техника эксперимента при получении СКР.	32
5. Электронные спектры.	34
Грубая структура электронного спектра. Расчет молекулярных постоянных.	37
6. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса. Физические основы ЯМР–метода	40
6.1. Спин-спиновое взаимодействие. Тонкая структура ПМР–спектра.	46
6.2. Практическая значимость спектров ЯМР.	48
6.3. Техника эксперимента	49
7. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса. Физические основы метода ЭПР.	50
8. Фотоэлектронная спектроскопия.	54
9. Масс-спектрометрический метод анализа	62
10. Флуоресцентная спектроскопия	65
Задачи для самостоятельной работы	74
Вопросы для самоподготовки и проверки знаний по разделу "Молекулярная спектроскопия"	83
Индивидуальные задания для самостоятельной работы.	85
Библиографический список.	92



Учебное издание

Лефедова Ольга Валентиновна

Шлыков Сергей Александрович

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Учебное пособие

Авторы пособия выражают благодарность к.х.н., доценту кафедры неорганической химии ИГХТУ Румянцеву Евгению Владимировичу, а также магистрантам Высшего химического колледжа РАН: Волковой М.А., Дамриной К.В., Кручину С.О., Ксенофонтову А.А., Латыповой А.Р., Макарову В.В., Масленниковой К.А., Серебряковой М.К., Ситниковой К.А., Осипову И.К., Отлетову А.А., за предоставленный материал, касающийся обзора современных физико-химических методов анализа и оборудования для получения спектральных данных.

Редактор О.А. Соловьева

Подписано в печать 03.02.2016. Формат 60 × 84 1/16. Бумага писчая.
Усл. печ. л. 5.58. Тираж 50 экз. Заказ

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
химико-технологический университет»

Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры экономики
и финансов ФГБОУ ВО «ИГХТУ»
153000, г.Иваново, Шереметевский пр., 7