Федеральное агентство по образованию
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
Приоритетный национальный проект «Образование»
Инновационная образовательная программа Нижегородского университета:
Образовательно-научный центр
«Информационно-телекоммуникационные системы:
физические основы и математическое обеспечение»

Л.Г. Пахомов, К.В. Кирьянов, А.В. Князев

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

(ТЕОРИЯ – ЗАДАЧИ – ОТВЕТЫ)

Учебное пособие

Нижний Новгород
Издательство Нижегородского госуниверситета
2007

УДК 544 (075)
ББК Г5я7
П 12

Рецензенты:
В.М. Воротынцев — профессор, д. хим. наук, зав. каф. физики и технологии материалов и компонентов электронной техники НГТУ,
С.В. Жильцов — профессор, д. хим. наук, зав. каф. органической химии НГПУ,

Пахомов Л.Г., Кирьянов К.В., Князев А.В.
П 12 **Физические методы в химических исследованиях:** Учебное пособие. — Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского госуниверситета, 2007. — 286 с.

ISBN 978-5-91326-030-7

В учебном пособии изложены теоретические основы, описана техника эксперимента и приведены примеры применения методов электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), ядерного магнитного резонанса (ЯМР), ядерного гамма резонанса (ЯГР), вращательной, колебательной (ИК и КР) и электронной (УФ) спектроскопии, рентгенографии (РГ) и масс-спектрометрии. Показаны возможности данных методов в химических исследованиях, взаимосвязь различных методов и возможности их использования при получении информации о физических параметрах молекул, кристаллов, растворов и т.п., а также свойств веществ и их реакционной способности. Большое внимание уделено задачам по физическим методам исследования, часть которых являются оригинальными, что способствует лучшему усвоению теоретического материала и развивает практические навыки.

Для студентов, магистрантов и аспирантов, а так же преподавателей и научных сотрудников, интересующихся химическим экспериментом.

Издано в рамках Инновационной образовательной программы ННГУ: Образовательно-научный центр «Информационно-телекоммуникационные системы: физические основы и математическое обеспечение»

ISBN 978-5-91326-030-7 ББК Г5я7

© Л.Г. Пахомов, К.В. Кирьянов, А.В. Князев, 2007
© Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 2007

Лев Георгиевич Пахомов
Константин Викторович Кирьянов
Александр Владимирович Князев

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
В ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ
(ТЕОРИЯ – ЗАДАЧИ – ОТВЕТЫ)

Учебное пособие

Формат 60x84 1/16. Печать офсетная. Бумага офсетная.
Усл. печ. л. 16,7. Уч.-изд. л. 20,1. Заказ № 1115. Тираж 350 экз.

Издательство Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского
603950, Н. Новгород, пр. Гагарина, 23

Оригинал-макет подготовлен к печати отделом дизайна РИУ ННГУ.

Отпечатано в типографии Нижегородского госуниверситета
им. Н.И. Лобачевского
603000, Н. Новгород, Б. Покровская, 37

ВВЕДЕНИЕ

Физические методы исследования широко используются химиками для определения структур молекул, исследования строения веществ и материалов. Они успешно решают традиционные химические задачи качественного и количественного анализа смесей, идентификации индивидуальных веществ. При этом основные аналитические характеристики: чувствительность, точность, селективность и оперативность (время получения количественной информации) имеют в этих методах исключительно высокое значение.

Так, чувствительность люминесцентного анализа (электронная спектроскопия) может составлять 10^{-8} % и выше, причем без предварительного концентрирования определяемого компонента. Такой же уровень предела обнаружения имеет метод масс-спектрометрии. При определении концентрации парамагнитных частиц с использованием электронного парамагнитного резонанса можно достичь более высокой чувствительности.

Масс-спектрометрия, обладающая исключительной избирательностью, является практически единственным методом, который позволяет определять изотопный состав элементов и состав смесей простых веществ, содержащих различные изотопы.

Микроволновая спектроскопия, изучающая вращательные спектры молекул, способна контролировать состав многокомпонентных газовых смесей также с высокой чувствительностью ($\sim 10^{-7}$%) и избирательностью. Она является эффективным методом контроля как открытых экологических систем, так и закрытых систем для обеспечения нормальной жизнедеятельности человека в космосе, подводных аппаратах.

Уникальным является способность некоторых физических методов (таких как эмиссионная электронная и инфракрасная спектроскопия) решать аналитические задачи для удаленных (в том числе и космических) объектов, которые в общепринятом смысле не имеют «непосредственного» контакта с экспериментатором.

В последнее время особое значение приобретает количественный и качественный анализ определенных молекулярных (или ионных) форм данного химического соединения. Например, мышьяк обладает различной токсичностью в зависимости от степени его окисления: As^{0}, As^{+3} или As^{+5}. В какой форме он содержится в исследуемом объекте позволяют распознавать методы фотоэлектронной спектроскопии.

Известно, что многие органические вещества одинакового элементного состава могут существовать в форме различных химических и стереоизомеров. Эти изомеры обычно отличаются по физико-химическим свойствам, реакционной способности, биологической активности и могут быть идентифицированы с помощью метода ядерного магнитного резонанса. Кстати, этот метод используется в современных медицинских приборах (томографах) по диагностике различных заболеваний.

Во многих случаях при исследованиях твердых веществ требуется знание не только элементного и молекулярного составов, но и фазового состава образца. Эту задачу можно решить с использованием дифракционных методов исследования, прежде всего рентгеновского фазового анализа.

Степень окисления железа (и некоторых других элементов) в оксидах и комплексных соединениях, например ферромагнетиках, можно найти с помощью мессбауэровской спектроскопии (метода ядерного гамма-резонанса).

В завершение перечня аналитических возможностей физических методов исследования следует отметить высокую скорость (малое время) получения визуальной информации в виде рисунков, таблиц и графиков на экране дисплея или в виде распечаток. Это время для разных методов и приборов составляет минуты, при этом характеристическое время самого метода, т.е. время фиксации физического явления (эффекта) может составлять микросекунды и меньше. Постоянное совершенствование инструментальной базы физических методов исследования, как правило, приводит и к повышению оперативности получения информации.

Физические методы исследования открывают возможность научного обоснования громких открытий прошлого века — явлений селективного катализа и высокотемпературной сверхпроводимости, создание антикоррозионных покрытий, высокопрочных и высокотемпературных материалов, органических ферромагнетиков. Эти знания, в свою очередь, служат фундаментом для разработки современных технологий получения функциональных материалов, включая разработку новых нанотехнологий. Высокая чувствительность физических методов и малый объ-

ем пробы для анализа делают их привлекательными для исследования строения и анализа наноматериалов.

Большинство физических методов исследования не тривиальны как в аппаратурном оформлении, так и при интерпретации полученной первичной информации. Физические принципы, на которых базируются данные методы, включают взаимодействие образца (вещества) с электрическим и магнитным полями, их комбинацией и требуют знания квантовой теории, теории строения вещества, кристаллохимии и других фундаментальных химических и физических дисциплин. В целом физических методов исследования, а тем более их вариантов достаточно много.

В учебном пособии представлены методы, которые вошли в лекционный курс, читаемый в течение последних 15 лет на химическом факультете Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского для студентов очной, очно-заочной и сокращенной форм обучения и опробованы в процессе проведения лабораторных и семинарских занятий.

— ГЛАВА I —

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

1.1. Общие сведения

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) — это метод, основанный на явлении резонансного поглощения электромагнитного излучения парамагнитным веществом, помещенным в постоянное магнитное поле.

Объектами исследования в методе ЭПР являются свободные органические и неорганические радикалы, ион-радикалы, молекулы в триплетном состоянии, комплексы переходных металлов, а также другие объекты, содержащие свободные электроны или парамагнитные центры.

Образец для исследования методом ЭПР может быть в твердом, жидком или газообразном состояниях. Последнее используется значительно реже. Короткоживущие радикалы для исключения рекомбинации вымораживают в среде инертного газа и используют твердую матрицу с достаточной концентрацией «малоподвижных» радикалов.

Электронный парамагнитный резонанс является единственным методом «прямого» наблюдения неспаренных электронов. Именно ЭПР подтвердил основную идею метода молекулярных орбиталей о делокализации электронов в молекулах. Владея методом ЭПР можно решать различные задачи:

- обнаружить парамагнитные частицы и определить их концентрацию;
- провести идентификацию радикалов и определить их строение;
- исследовать механизмы химических реакций, протекающих по свободно радикальному типу;
- исследовать распределение электронной плотности между ядрами атомов в молекуле;
- получить кинетические и термодинамические характеристики многих реакций;

— определять образование и поведение парамагнитных центров в твердых телах при фото- и радиационном воздействии;
— решать многие другие задачи научного и прикладного характера.

Метод ЭПР имеет исключительно высокую чувствительность при определении количества парамагнитных частиц. Она составляет порядка 10^{11} частиц в $см^3$, что соответствует концентрации порядка 10^{-9} %.

Характеристическое время метода ЭПР мало (до 10^{-9}с), и для исследования доступны процессы с относительно низкими энергиями активации, т.е. протекающие достаточно быстро.

1.2. Физические основы электронного парамагнитного резонанса

Основой метода ЭПР является резонансное поглощение электромагнитного излучения системой неспаренных электронов при ее переходе между двумя дискретными энергетическими уровнями. Дискретные уровни энергии образуются за счет эффекта Зеемана, который описывает взаимодействие магнитного момента электрона $\boldsymbol{\mu}$ с внешним магнитным полем с индукцией **B**:

$$E = |\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{B}| = -\mu\cdot B\cdot\cos\beta\,, \qquad (1.1)$$

где E — энергия взаимодействия, $\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{B}$ — скалярное произведение векторов магнитного момента электрона и индукции внешнего магнитного поля.

Электрон, обладая собственным моментом количества движения (спиновым моментом **S**), имеет также собственный магнитный момент:

$$\boldsymbol{\mu}_S = -g\cdot\gamma\cdot\mathbf{S}, \qquad (1.2)$$

где g — же-фактор или фактор спектроскопического расщепления, который для свободного электрона составляет 2.00232, γ — гиромагнитное отношение, $\gamma = e/(2m_e)$ в системе СИ. Вектора $\boldsymbol{\mu}_S$ и **S** направлены противоположно друг другу, на что и указывает знак минус в уравнении (1.2). Величину магнитного момента электрона μ_S обычно выражают в магнетонах Бора — μ_B. В системе СИ $\mu_B = \gamma\cdot\hbar = (e\cdot\hbar)/(2m_e) = 9.2741\cdot10^{-24}$ Дж/Тл, где e — заряд электрона ($1.6022\cdot10^{-19}$ Кл), $\hbar$ — постоянная Планка, деленная на 2π ($1.0546\cdot10^{-34}$ Дж·с), а m_e — масса покоя электрона ($9.1095\cdot10^{-31}$ кг).

Численное значение спинового момента количества движения для электрона или длина вектора **S** находится через спиновое квантовое число s:

$$|\mathbf{S}| = [s(s+1)]^{1/2}\cdot\hbar\,. \qquad (1.3)$$

Значения проекции **S** на заданное направление **z** квантованы и задаются магнитным квантовым числом m_S.

В отсутствие внешнего магнитного поля любые ориентации векторов спинового **S** и магнитного $\boldsymbol{\mu}_S$ моментов электрона в пространстве равновероятны и имеют одинаковую энергию E_o. При наложении внешнего магнитного поля с индукцией **B** вектор **S** может иметь лишь две ориентации (квантовые ограничения) и, соответственно, две проекции S_z, если поле направлено по оси **z,** с m_S равными +1/2 и –1/2. Соответственно, разрешены две ориентации $\boldsymbol{\mu}_S$ и две проекции μ_z. При этом энергию взаимодействия магнитного момента электрона с внешним магнитным полем согласно (1.1) и (1.2) можно записать как:

$$E = -\,m_S\cdot g\cdot\mu_B\cdot B. \qquad (1.4)$$

При разной ориентации магнитного момента электрона: «по полю» ($m_S = -1/2$) и «против поля» ($m_S = +1/2$), возникают два уровня энергии E_1 и E_2. Происходит расщепление энергетического уровня E_o на два: с меньшей ($E_1 = -1/2\cdot g\cdot \mu_B\cdot B$) и большей ($E_2 = +1/2\cdot g\cdot\mu_B\cdot B$) энергией.

Разница в энергетических уровнях $E_2 - E_1$ выразится как:

$$E_2 - E_1 = \Delta E = g\cdot\mu_B\cdot B\,. \qquad (1.5)$$

Это, так называемое, зеемановское расщепление зависит от величины магнитного момента электрона и значения магнитной индукции внешнего магнитного поля B (рис. 1.1 и 1.2). Количество частиц N_1, имеющих энергию E_1, считают заселенностью этого энергетического уровня E_1, а N_2 заселенностью уровня E_2. Общее количество частиц в системе будет равно $N = N_1 + N_2$. Отношение заселенностей энергетических уровней E_1 и E_2, т.е. N_1/N_2, при данной температуре согласно распределению Больцмана можно найти из выражения:

$$N_1/N_2 \approx \exp\,[(E_2 - E_1)/kT = \exp\,(\Delta E/kT)\,. \qquad (1.6)$$

Заселенность нижнего энергетического уровня N_1 больше, чем верхнего N_2, $N_1 > N_2$ согласно принципу минимизации свободной энергии устойчивого состояния. Однако при комнатной температуре и внешнем поле с индукцией 0.3 Т отношение заселенностей составляет величину 1.00016, т.е. мало отличается от единицы. Причиной этого является тот

факт, что $\Delta E << kT$. Действительно, разность зеемановских уровней энергии, т.е. ΔE, составляет ~ 1 Дж/моль, что значительно меньше энергии теплового движения частиц ~ 2500 Дж/моль.

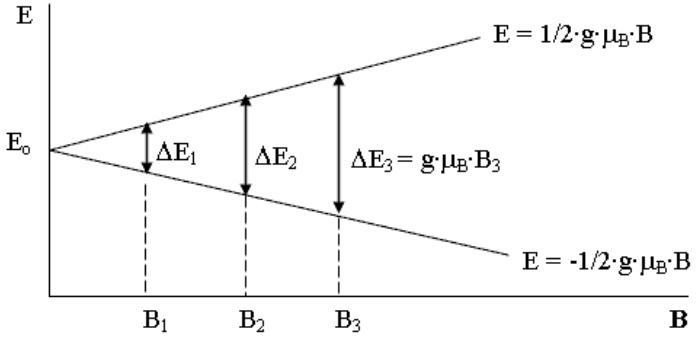


Рис. 1.1. Зависимость величины расщепления (ΔE) энергетического уровня E_o от магнитной индукции внешнего поля B

Тем не менее, «избыточная» заселенность нижнего энергетического уровня является причиной появления сигнала ЭПР.

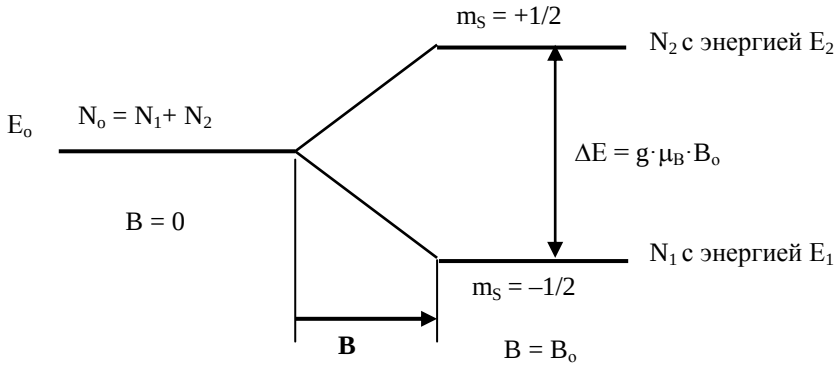


Рис. 1.2. Расщепление энергетического уровня E_o во внешнем магнитном поле с магнитной индукцией B_o и заселенностью уровней N_1 и N_2

Если на такую систему различным образом ориентированных спинов с $m_S = +1/2$ и $m_S = -1/2$ направить поток электромагнитного излуче-

ния с интенсивностью I и энергией квантов $h\nu = \Delta E$, то излучение будет поглощаться и прибор зафиксирует сигнал в виде линии (пика) спектра ЭПР.

Уравнение, которое отражает условие резонансного поглощения

$$h\nu = \Delta E = g \cdot \mu_B \cdot B, \qquad (1.7)$$

считают основным уравнением электронного парамагнитного резонанса.

Наблюдать резонансное поглощение можно двумя путями: менять частоту излучения ν при постоянном внешнем поле (B_o = const) или изменять индукцию внешнего поля **B** при постоянной частоте электромагнитного излучения (ν_o = const). На практике реализуется второй путь, как технически более простой.

Таким образом, спектр ЭПР — это зависимость интенсивности поглощенного образцом электромагнитного излучения от магнитной индукции внешнего поля **B**. Для повышения точности нахождения максимума (или минимума для прошедшего излучения) пика в спектре ЭПР, его представляют в виде зависимости первой производной интенсивности **I** от магнитной индукции **B** (рис. 1.3) .

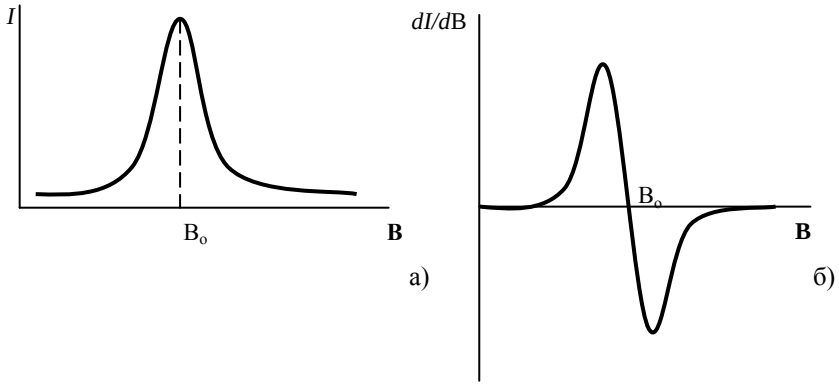


Рис. 1.3. Интегральная (а) и дифференциальная (б) формы записи сигнала электронного парамагнитного резонанса

Как следует из уравнения (1.7), для наблюдения резонанса свободных электронов с чисто спиновом магнитным моментом (g = 2.00232) в магнитном поле с индукцией B_o = 0.34 Т требуется внешний источник электромагнитного излучения с частотой ν = 9.5 ГГц (λ = 30 мм); при

B_o = 0.9 Т, ν = 25 ГГц (λ = 12 мм) и при B_o = 1.25 Т , ν = 35 ГГц (λ = = 8.6 мм). Излучение такого диапазона частот относится к микроволновой области радиоволн, поэтому приборы для наблюдения ЭПР называются радиоспектрометрами, а сам метод ЭПР относится к методам радиочастотной спектроскопии.

Основными параметрами спектра ЭПР являются:

— положение пика, g-фактор;
— интенсивность;
— ширина и форма линии;
— тонкая и сверхтонкая структура.

В простейшем случае (один пик в спектре) легко и с большой точностью можно определить положение пика: по максимуму кривой из рис. 1.3а, или по ее нулевому значению из рис. 1.3б**.** Резонансное значение поля B_o при фиксированной частоте ν_o позволяет рассчитать величину g-фактора из соотношения:

$$g = (h\cdot\nu_o)/(\mu_B\cdot B_o)\ . \qquad (1.8)$$

Какую информацию можно извлечь из величины g-фактора? Если g-фактор равен 2.00232, то мы имеем дело со свободными электронами. Напомним, что в этом случае рассматривается только собственный момент электрона (1.2). Обычно химики имеют дело с химическими частицами: атомами и молекулами. В атомах, например, для электрона необходимо учитывать не только спиновый момент электрона **S**, но и его орбитальный момент **ℓ**, величина которого определяется орбитальным квантовым числом ℓ (ℓ = 0, 1, 2,… ***n*** **–** 1, где ***n*** — главное квантовое число). Причиной этого является так называемое спин-орбитальное взаимодействие, которое отражает взаимодействие собственного магнитного момента электрона с его орбитальным магнитным моментом. Это взаимодействие сказывается на величине общего магнитного момента электрона и, согласно уравнению (1.1), на энергии его взаимодействия с внешним магнитным полем. Если суммарный спиновый и орбитальный момент количества движения электрона в атоме обозначить как **j**, то он будет представлять собой векторную сумму

j = **S** + **ℓ**. Тогда g = **μ/(**γ·**j),** что не соответствует значению, полученному из уравнения (1.2), т.е. g = $\boldsymbol{\mu_S}$**/(**γ·**S).** Поэтому g-фактор при расчете по

формуле (1.8) будет отличаться от чисто спинового значения.

В результате взаимодействия спинового момента с орбитальным угловым моментом неспаренного электрона наблюдается анизотропия g-фактора. Спиновый момент электрона ориентируется в зависимости от направления внешнего магнитного поля. Орбитальный же момент электрона фиксирован относительно ядерного скелета молекулы или выбранной системы координат. Он зависит от ориентации образца (более строго, конкретной молекулярной орбитали) относительно внешнего поля. Анизотропию g-фактора у частиц можно наблюдать в упорядоченных средах, например, в твердых матрицах, монокристаллах. В жидкости из-за хаотического теплового движения частиц определяется лишь усредненное значение g-фактора.

Если неспаренный электрон находится на молекулярной орбитали или парамагнитная частица содержит несколько неспаренных электронов, то рассчитать g-фактор сложно. Однако его можно по-прежнему определить экспериментально. Причем экспериментальное значение g-фактора будет характеризовать «качество» парамагнитной частицы. По величине и знаку g-фактора (в изотропных системах) или компонентам g-тензора (в анизотропных средах) судят о заряде и распределении электронной плотности парамагнитной частицы. Даже в органических радикалах, где g-фактор близок к чисто спиновому значению, по его величине можно различить положительные и отрицательные ион-радикалы: g-фактор больше у отрицательных ионов. Так в матрице KCl для молекулярного иона кислорода O_2^- g = 2.114, а для ион-радикала O_2^+ g = 2.018; в матрице $NaNO_2$ для радикала диоксида азота NO_2 g = = 1.9994, а для ион-радикала NO_2^{2-} в матрице KNO_3 g = 2.007.

Экспериментальные данные показывают, что g-фактор может принимать значения от 1.9 до 4.0. Т.о., отклонение g-фактора от чисто спинового значения может быть как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения его в зависимости от строения молекулы (парамагнитной частицы). Так для атома водорода g = 2.00226; для NO_2 g = 1.999, а для ClO_2 g = 2.01.

Таким образом, используя величину g-фактора, можно в известной степени осуществлять качественный анализ парамагнитных частиц или предсказать некоторые их свойства.

Интенсивность пика I в спектре ЭПР измеряется площадью под кривой его сигнала — интегральной интенсивностью. Для оценочных

измерений достаточно установить максимальное значение функции (кривой) по оси ординат — амплитудную интенсивность (рис. 1.3а). Интенсивность I сигнала в разбавленных растворах пропорциональна количеству парамагнитных частиц. Если мы имеем дело с одними и теми же радикалами, а условия съемки спектра (растворитель, температура и др.) сохраняются, то для двух образцов с разными концентрациями C_1 и C_2 выполняется простое соотношение:

$$C_1 / C_2 = I_1 / I_2. \qquad (1.9)$$

Из (1.9) следует, что можно измерять и отслеживать изменение концентрации радикалов, используя эталон с заданной концентрацией и измеренной интенсивностью сигнала. Результаты таких измерений дают возможность исследовать кинетические и термодинамические характеристики химических процессов, протекающих с участием свободных радикалов.

Релаксация. При поглощении электромагнитного излучения происходит преимущественный переход частиц с нижнего E_1 на верхний уровень E_2 и заселенности уровней выравниваются, $N_1 = N_2$. При одинаковой заселенности уровней сигнал ЭПР должен пропасть: система не поглощает электромагнитного излучения, т.к. электромагнитное излучение в одинаковой мере стимулирует переход электронов как «снизу вверх», так и «сверху вниз». Однако, благодаря процессам релаксации (возвращению системы в исходное состояние), прибор регистрирует устойчивый сигнал.

Если релаксация достаточно быстрая, то так и происходит — разность в заселенностях уровней восстанавливается. Если же мощность микроволнового излучения возрастет настолько, что релаксационные процессы не успевают возвратить систему в исходное состояние, сигнал пропадает.

Различают два типа релаксации: спин-решеточную (СРР), или продольную, и спин-спиновую (ССР), или поперечную релаксации.

Процесс спин-решеточной релаксации обусловлен наличием флуктуирующих магнитных полей вблизи рассматриваемого неспаренного электрона, которые возникают в результате вращательного, поступательного и колебательного движения окружающих частиц. Это окружение по аналогии с кристаллами называется «решеткой». Этот термин

применяется также к аморфным телам и жидкостям.

Для оценки эффективности (скорости) процесса спин-решеточной релаксации СРР пользуются временем релаксации $\mathbf{T_1}$. За $\mathbf{T_1}$ принимают время, которое необходимо для возвращения системы в первоначальное состояние равновесия. Скорость СРР определяется величиной $\mathbf{1/T_1}$: чем меньше время релаксации, тем выше ее скорость (тем она эффективнее). Ионы генерируют значительно более сильные магнитные поля, чем нейтральные частицы и вызывают эффективную релаксацию, резко уменьшающую время, которое электрон проводит на верхнем уровне E_2.

Спин-спиновая релаксация является обычно следствием взаимодействия электрона с небольшими по величине магнитными полями, которые существуют на соседних парамагнитных частицах. Этот процесс характеризуется временем $\mathbf{T_2}$.

Скорость ССР ($\mathbf{1/T_2}$) определяется неоднородностью и беспорядочным распределением магнитных полей от магнитных ядер и неспаренных электронов соседних частиц. Благодаря этим факторам вокруг резонирующего электрона в течение длительного времени может поддерживаться локальное постоянное поле, отвечающее условию резонанса.

Каждый электрон, обладая магнитным моментом μ_o, создает вокруг себя локальное магнитное поле $B_{лок}$ с радиусом действия r:

$$B_{лок} = \mu_o / r^3. \qquad (1.10)$$

В результате суммарное магнитное поле для разных спинов складывается из внешнего поля и локальных магнитных полей соседних спинов. Это позволяет неспаренному электрону резонировать много раз в интервале значений $B \pm B_{лок}$.

Следует различать два предельных случая спин-спинового взаимодействия.

В первом случае спины находятся на большом расстоянии друг от друга и взаимодействуют только при столкновениях парамагнитных частиц, причем длительность столкновения мала по сравнению с промежутками между столкновениями. Этот случай имеет место в растворах с малой концентрацией парамагнитных частиц. В этом случае форма линии ЭПР описывается кривой Лоренца.

Во втором случае спины находятся в местах с локальными полями, меняющимися существенно медленнее, чем происходит регистрация ЭПР. Такие ситуации характерны для твердой фазы и высокой концентрации парамагнитных частиц. Форма линии при этом описывается

кривой Гаусса.

Обычно, в реальных процессах имеют место оба механизма релаксации СРР и ССР. Поэтому общее время релаксации (Т) находят из выражения $1/T = 1/T_1 + 1/T_2$. Для жидких образцов часто приводят значения $T_1 \approx 10^{-6}$ с и $T_2 \approx 10^{-8}$ с, отсюда следует, что скорость суммарного процесса релаксации определяется скоростью ССР. Исследование релаксационных процессов позволяет получать характеристики среды, в которой находятся радикалы, например, ее вязкость, присутствие парамагнитных ионов и пр.

Ширина линии в спектре ЭПР пропорциональна скорости (эффективности) релаксационных процессов. С точки зрения качества спектра, лучше иметь дело с узкими линиями, т.к. в этом случае возрастает разрешение: возможность раздельного наблюдения двух соседних пиков. Ширину линии (пика) в известной степени можно изменять, меняя условия эксперимента.

Для увеличения времени спин-решеточной релаксации прибегают к сильному охлаждению раствора, особенно при изучении солей переходных металлов и редкоземельных элементов. Для увеличения времени спин-спиновой релаксации прибегают к разбавлению образцов диамагнитными веществами, растворителями.

Рассмотрим более подробно связь времени жизни электронных спинов в «возбужденном» состоянии с шириной линии спектра. Эта связь носит фундаментальный характер и проявляется в спектрах других методов исследования, например, ЯМР, ЯГР и др.

Время жизни электрона в данном энергетическом состоянии влияет на ширину спектральной линии ЭПР (естественная ширина линии). В соответствии с принципом неопределенности Гейзенберга:

$$\Delta E \cdot \tau \geq \hbar , \qquad (1.11)$$

где ΔE — «размытость» энергетического уровня, τ — время нахождения неспаренного электрона на этом уровне. Здесь ΔE означает погрешность величины E_2 или интервал, в пределах которого находятся значения данного энергетического уровня, а не разность двух энергиях уровней из уравнения (1.5).

Рис. 1.4. иллюстрирует энергию микросистемы, имеющей основное (с фиксированным значением энергии E_1) и возбужденное (с размытым энергетическим уровнем E_2) состояния. При отсутствии внешних воз-

действий, приводящих к возбуждению, система может находиться в основном состоянии (E_1) бесконечно долго ($\tau \to \infty$). Из уравнения (1.11) следует, что энергия такого уровня строго определена: ($\Delta E \to 0$ при $\tau \to \infty$). Значение энергии возбужденного уровня находится в некотором интервале ΔE.

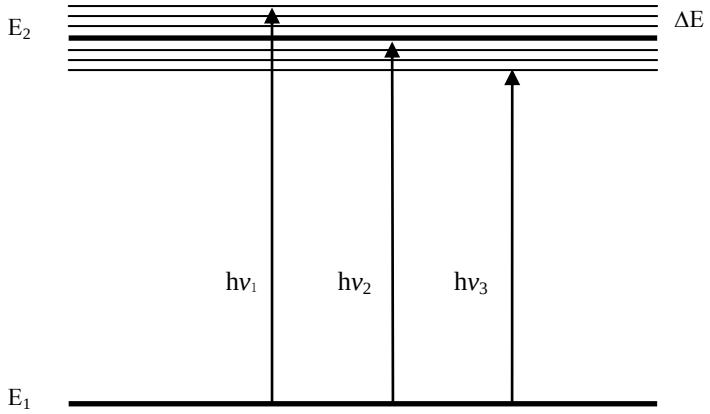


Рис. 1.4. Схема энергетических уровней микросистемы и путей ее возбуждения

Поскольку «хвосты» на огибающей кривой сигнала ЭПР (рис. 1.3) не позволяют определить ширину пика, то пользуются понятием полуширины, т.е. ширины на половине высоты $\Delta B_{1/2}$ или $\Delta\nu_{1/2}$.

Для оценки естественной ширины линии можно пользоваться упрощенным равенством:

$$\Delta E = \hbar / T, \qquad (1.12)$$

где T — общее время релаксации, приравненное к времени жизни возбужденного состояния $T = \tau$.

В нашем случае оба энергетических состояния парамагнитной частицы E_1 и E_2 имеют неопределенность, поэтому и их разница лежит в некотором интервале энергий. Тогда условие резонанса (1.5) следует записать в следующем виде:

$$h\cdot(\nu \pm \Delta\nu) = g\cdot\mu_B\cdot B \qquad (1.13)$$

или

$$h\cdot\nu = g\cdot\mu_B\cdot(B \pm \Delta B). \qquad (1.13а)$$

Это и является одной из причин уширения пика (сигнала ЭПР), представленного на рис. 1.3. Для времен релаксации $T_1 \approx 10^{-6}$ с и $T_2 \approx 10^{-8}$ с уширение линии составит ~ 0.003 и ~ 0.3 мТ (или 0.03 и 3 Гс), соответственно.

На рис. 1.5 показана (в упрощенном варианте) типичная блок-схема спектрометра ЭПР среднего класса. Генератор на рис. 1.5 является источником СВЧ- излучения с частотой $9 \cdot 10^9$ Гц (9 ГГц). Эти колебания распространяются по волноводу, проходят резонатор и поглощаются веществом. Резонатор с исследуемым образцом размещен между полюсами электромагнита создающего внешнее поле. Волновод обычно рассчитан на фиксированную частоту (например, 9 ГГц) и не перестраивается. Поэтому резонанса достигают изменением магнитной индукции внешнего поля **B** путем медленного изменения силы тока, текущего по обмоткам электромагнита.

С помощью модулятора (910 кГц) происходит преобразование СВЧ-излучения. На эту частоту настроен резонансный усилитель, который усиливает сигнал ЭПР, поступающий с СВЧ детектора.

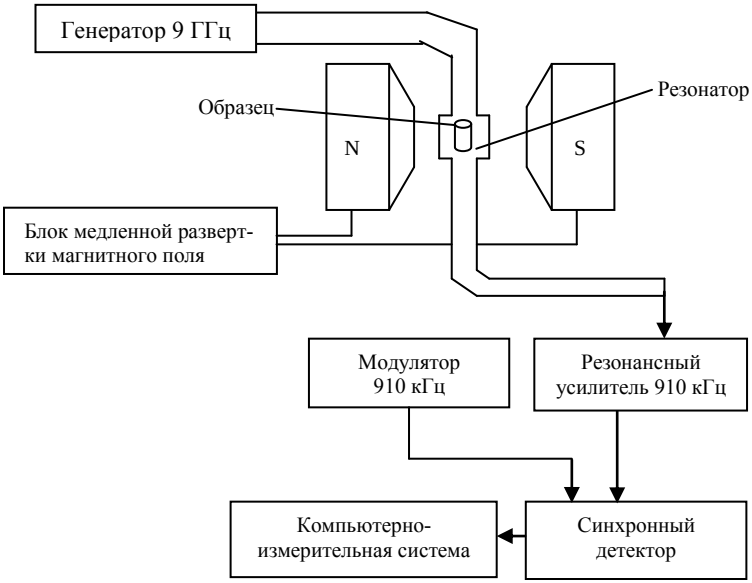


Рис. 1.5. Блок-схема спектрометра ЭПР среднего класса

При наличии поглощения СВЧ на детекторе возникает сигнал тем большей амплитуды, чем круче кривая поглощения. В результате на самопишущем приборе будет зарегистрирована 1-я производная от кривой поглощения (рис. 1.3).

1.3. Тонкая структура спектров ЭПР. Электрон-электронное взаимодействие.

Существует много парамагнитных частиц, содержащих не один, а несколько неспаренных электронов. Это нейтральные молекулы в триплетном состоянии, комплексы переходных металлов и др. Если время жизни триплетного возбужденного состояния диамагнитной молекулы τ больше характеристического времени метода ($\tau \geq 10^{-9}$ с), то эта молекула проявляется в спектре ЭПР. Причем её поведение в магнитном поле определяется суммарным спином электронов $\Sigma S = ½ \cdot 2 = 1$.

Примером может служить возбужденное триплетное состояние молекулы нафталина, которое образуется при её облучении УФ-излучением. Для регистрации спектра ЭПР используется твердая матрица — монокристалл дурола, в которой молекулы нафталина занимают фиксированное положение. При этом сильно увеличивается время жизни триплетного состояния. Спектр ЭПР таких молекул состоит из трех линий. Резонансное же значение магнитной индукции зависит от ориентации кристалла по отношению к направлению внешнего поля.

Для основного состояния молекулы нафталина все электроны спарены их $\Sigma S = 0$ и молекула диамагнитна. Триплетное же состояние имеет два неспаренных электрона. В магнитном поле с индукцией **B** происходит зеемановское расщепление энергии триплетного состояния на три $(2S+1)$ подуровня со значением магнитного квантового числа $m_S = 1, 0, -1$ (рис. 1.6а). В соответствии с правилом отбора $\Delta m_S = \pm 1$ возможны два перехода между ними с одинаковыми энергиями $E = h \cdot \nu$. Поскольку энергии переходов равны, то в ЭПР-спектре наблюдается только один пик. Напомним, что в отсутствии внешнего магнитного поля эти состояния вырождены, т.е. имеют одинаковые энергии. Однако, в твердой фазе, вследствие диполь-дипольного взаимодействия соседствующих спиновых магнитных моментов, может происходить локальное выстраивание спинов — их упорядочение. В этом случае появляется внутреннее «нулевое» магнитное поле. «Нулевое» поле снимает

спиновое вырождение при отсутствии внешнего магнитного поля (**B** =0). Говорят, что происходит расщепление в «нулевом» поле. Такое «предварительное» расщепление уровней (расщепление Крамерса) (рис. 1.6б) изменяет характер спектра ЭПР и приводит к его тонкой структуре.

Существует теорема Крамерса, согласно которой в поликристаллическом или замороженном стеклообразном состоянии образца, содержащем парамагнитные частицы с четным числом неспаренных электронов, низшее по энергии состояние в нулевом поле соответствует $m_S = 0$, как и показано на рис. 1.6б для триплетного состояния молекулы нафталина с двумя неспаренными электронами. При этом высшие по энергии состояния с $m_S = \pm 1$ могут быть вырожденными (рис. 1.6б) и невырожденными.

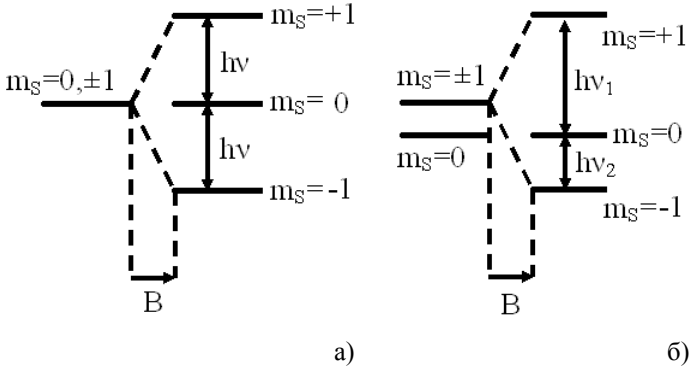


Рис. 1.6. Схема энергетических уровней для триплетного состояния молекул нафталина (S = 1) в отсутствие (а) и при наличии (б) крамерсовского расщепления в нулевом поле ($\Delta E_{Крам} < \Delta E_{Зеем}$)

Если частица имеет нечетное число электронов ($S \geq 3/2$), то при расщеплении в нулевом поле всегда будут наблюдаться, по крайней мере, два дважды вырожденных состояния. Так для частицы с тремя неспаренными электронами (суммарный спин S = 3/2) в нулевом поле появляются два дважды вырожденных уровня: $S = \pm 1/2$ (нижний) и $S = \pm 3/2$ (верхний). Наложение внешнего магнитного поля с индукцией **B** снимает вырождение по энергии и образуется четыре уровня (рис. 1.7).

Таким образом, количество наблюдаемых линий в спектре ЭПР зависит от величины нулевого поля и суммарного спина парамагнитной

частицы. В слабом нулевом поле, когда крамерсовское расщепление мало по сравнению с расщеплением во внешнем поле $\Delta E_{Крам} < \Delta E_{Зеем}$, для частиц с $\Sigma S = 1$ в спектре ЭПР наблюдаются два сигнала (рис. 1.6б) с энергиями переходов $h\nu_1$ и $h\nu_2$, а для частиц с $\Sigma S = 3/2$ — три линии (триплет). В сильном нулевом поле ($\Delta E_{Крам} > \Delta E_{Зеем}$) для частиц с $\Sigma S = 1$ система не имеет сигнала ЭПР, а для частиц с $\Sigma S = 3/2$ наблюдается лишь синглет. Другие возможные в соответствии с правилом отбора $\Delta m_S = \pm 1$ переходы велики по энергиям, находятся выше рабочих значений параметров B (ν) прибора и не проявляются в спектре.

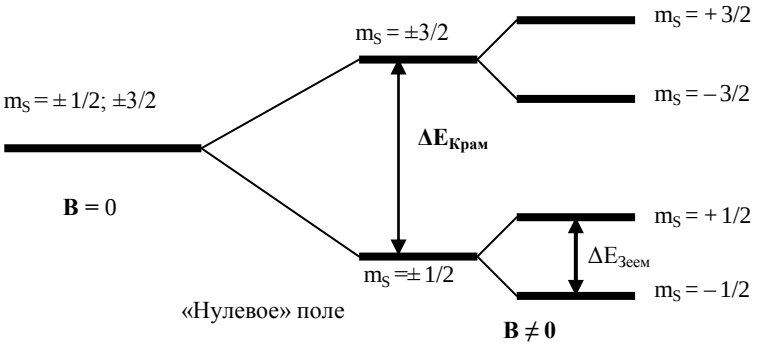


Рис. 1.7. Схема энергетических уровней для систем со спином S = 3/2 при наличии большого крамерсовского расщепления ($\Delta E_{Крам} > \Delta E_{Зеем}$)

1.4. Сверхтонкая структура спектров ЭПР

Сверхтонкая структура (СТС) спектра ЭПР возникает за счет взаимодействия неспаренного электрона с магнитными полями соседних ядер. СТС индивидуальна для каждой парамагнитной частицы, являясь ее основной структурной характеристикой. Сверхтонкая структура используется при идентификации радикалов. Она рассматривается как своего рода «отпечаток пальцев» парамагнитной частицы.

Сверхтонкую структуру спектра ЭПР можно представить как результат расщепления основного пика на ряд линий. При этом центр образовавшегося мультиплета совпадает с центром основного пика (рис. 1.8). Причиной такого расщепления является взаимодействие элек-

тронного и ядерного магнитных моментов, так называемое сверхтонкое взаимодействие (СТВ). Количественным выражением СТВ является константа сверхтонкого взаимодействия $\boldsymbol{a_i}$. Она равна расстоянию между соседними пиками в мультиплете сверхтонкой структуры спектра.

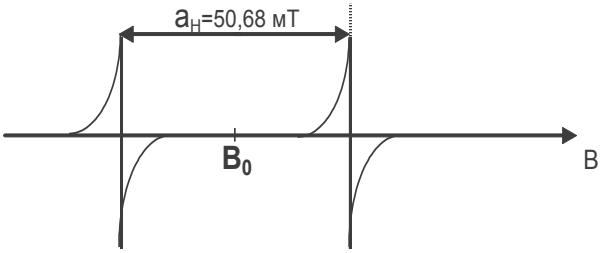


Рис. 1.8. Спектр атомов водорода в γ-облученной смеси его с метаном при 4.2 К

Анализ СТС дает возможность получить сведения о делокализации неспаренного электрона в пределах молекулы и при межмолекулярном переносе, например, в случае образования комплексов с переносом заряда.

Формальный подход, который позволяет связать магнитные взаимодействия электрона с ядром и константу сверхтонкого взаимодействия $\boldsymbol{a_i}$ можно выразить нижеследующим образом.

Эффективное магнитное поле ($B_{эфф}$), которое действует на электрон зависит от внешнего поля B и от магнитного поля $\Delta B_{яд}$, создаваемого ядром:

$$B_{эфф} = B \pm \Delta B_{яд} = B + m_{\mathbf{I}} \cdot \boldsymbol{a_i}, \qquad (1.14)$$

где $m_{\mathbf{I}}$ — ядерное магнитное квантовое число, $\boldsymbol{a_i}$ — константа сверхтонкого взаимодействия, которая отражает эффективность взаимодействия магнитных полей электрона и ядра. При взаимодействии электрона с несколькими магнитными ядрами для резонансных значений $B_{\boldsymbol{i}}$ (при постоянной частоте ν_o) в общем случае получим:

$$B_{\boldsymbol{i}} = B_o - \Sigma\, m_{\mathbf{I}} \cdot \boldsymbol{a_i}, \qquad (1.15)$$

где B_o — резонансное значение индукции поля для свободного электрона.

Рассмотрим СТС спектра атома водорода — простейшей парамаг-

нитной частицы с электрон-ядерным магнитным взаимодействием.

Поскольку m_I для протона может принимать значения ±1/2, то резонансные значения магнитной индукции для неспаренного электрона будут равны:

$$B_{лок} = B_o \pm 1/2\boldsymbol{a_n}. \qquad (1.16)$$

На рис. 1.9 представлено зеемановское расщепление энергетических уровней неспаренного электрона в атоме водорода с учетом электрон-ядерного магнитного взаимодействия. Как видно из рис. 1.9, при увеличении магнитной индукции поля, действующей на электрон, величина расщепления возрастает, а при уменьшении — снижается: $\Delta E_2 > \Delta E_1$. Два перехода, отмеченных стрелками, соответствуют правилам отбора.

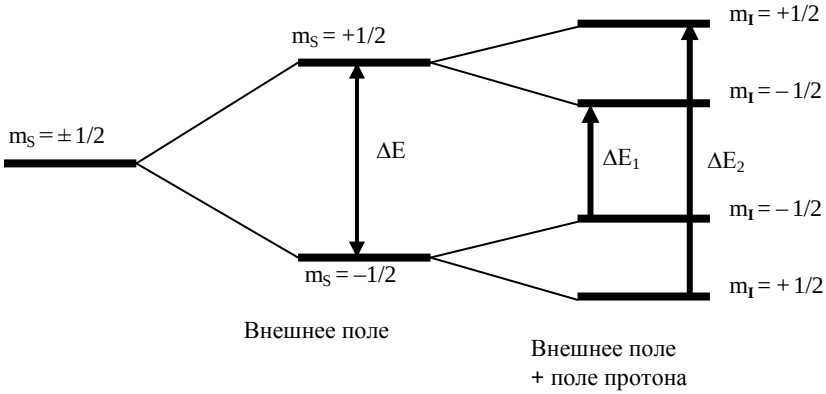


Рис. 1.9. Расщепление уровней энергии электрона в атоме водорода под действием внешнего магнитного поля и поля протона

Правила отбора в ЭПР сформулированы отдельно в отношении электронных m_S и ядерных m_I спинов и имеют вид: $\Delta m_S = \pm 1$, $\Delta m_I = 0$.

Поскольку разница между энергетическими уровнями электрона при фиксированной частоте электромагнитного излучения ν_o однозначно связана с индукцией **B**, то для радикала $H^\bullet$ мы должны получить два пика: один при $B_o + \Delta B$, а другой при $B_o - \Delta B$. Говорят, что сигнал радикала $H^\bullet$ расщепляется на два, образуя дублет (рис. 1.8).

На рис. 1.8 представлен наблюдаемый на практике сигнал ЭПР атомов водорода за счет СТВ между электроном и протоном, т.е. расщепление на протоне. Нестабильные радикалы атомарного водорода полу-

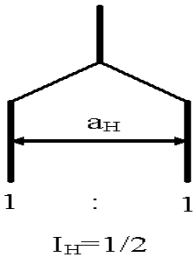
чались из молекулярного водорода путем облучения **γ**-квантами, а низкая температура (вымораживание) и разбавление инертным носителем (метаном) уменьшали скорость их рекомбинации.

Рис. 1.8 отличается от рис. 1.9 тем, что первый отражает количество линий в спектре (количество переходов между энергетическими уровнями — 2), а не количество энергетических уровней — 4.

Если необходимо построить теоретический спектр или его фрагмент, то пользуются приемом последовательного расщепления сигнала (пика) на тех или иных расщепляющих ядрах (рис. 1.10, 1.12), а не построением громоздкой системы энергетических уровней (рис. 1.7 или 1.9).

Центр мультиплета (дублета) на рис. 1.10 соответствует положению пика первоначального сигнала. Соотношение интенсивностей пиков в дублете 1:1, поскольку заселенности энергетических уровней, между которыми происходят переходы, примерно одинаковы.

Рис. 1.10. Расщепление сигнала ЭПР атомарного водорода на протоне



Расстояние между пиками в дублете или расщепление, как уже отмечалось, соответствует константе сверхтонкого взаимодействия a_n. Величина расщепления показывает насколько магнитный момент электрона «чувствует» магнитное поле ядра. Это магнитное взаимодействие определяется двумя механизмами: контактным взаимодействием Ферми и диполь-дипольным взаимодействием.

Если электрон занимает **s**-АО, то он «подходит» достаточно близко к ядру, поскольку плотность вероятности нахождения электрона на ядре $\Psi^2(o)$ для **s**-АО максимальна. Здесь наблюдается контактное взаимодействие Ферми, которое является изотропным. Контактный (изотропный) механизм взаимодействия можно наблюдать для всех агрегатных состояний образца.

Если неспаренный электрон находится на **p**-атомной орбитали (или d, f), т.е. достаточно «далеко» от ядра, то его и само ядро можно рас-

сматривать как точечные магнитные диполи, а их магнитное взаимодействие как диполь-дипольное. Для жидких и газообразных образцов из-за беспорядочного теплового движения частиц это взаимодействие усредняется до нуля и оно не проявляется в ЭПР-спектрах. Напротив, в кристаллах наблюдается диполь-дипольное взаимодействие. Оно зависит от пространственной ориентации АО, содержащей неспаренный электрон, поэтому диполь-дипольное взаимодействие называют анизотропным.

Величину изотропного взаимодействия принято связывать с **s**-характером АО неспаренного электрона, а диполь-дипольного взаимодействия через **p**-характер АО. Такой подход дает информацию о строении гибридных АО, а также молекулярных орбиталей, содержащих неспаренный электрон.

Данные о константах сверхтонкого взаимодействия электрона с ядром для различных атомов представлены в табл. 1.1. Как видно из табл. 1.1, константы СТВ зависят от свойств ядер (порядкового номера элемента, спина ядра), а также вида и удаленности АО, на которой расположен неспаренный электрон. В общем случае изотропное взаимодействие более эффективно, чем анизотропное.

Таблица 1.1

Константы сверхтонкого взаимодействия для ряда атомов

Изотоп	Спин ядра	Изотропное взаимодействие (мТ)	Анизотропное Взаимодействие (мТ)
^{1}H	1/2	50.8 (1s)	—
^{2}H	1	7.8 (1s)	—
^{13}C	1/2	113.0 (2s)	6.6 (2p)
^{14}N	1	55.2 (2s)	4.8 (2p)
^{19}F	1/2	1720 (2s)	108.4 (2p)
^{31}P	1/2	364 (3s)	20.6 (3p)
^{35}Cl	3/2	168 (3s)	10.0 (3p)
^{37}Cl	3/2	140 (3s)	8.4 (3p)

Если неспаренный электрон взаимодействует с магнитным полем ядра атома дейтерия $^{2}_{1}\mathrm{H}$ (или атома азота $^{14}_{7}\mathrm{N}$), то сигнал расщепляется на три линии одинаковой интенсивности. Это связано с тем, что ядро

атома $^{2}_{1}H$ имеет спин **I** = 1. Здесь возможны три ориентации ядерного магнитного момента $^{2}_{1}H$: m_I = +1, 0, -1. Эти три равновероятные ориентации приводят к тому, что внешнее поле может возрастать (m_I = +1), уменьшаться (m_I = -1) или оставаться неизменным (m_I = 0), рис. 1.11.

При фиксированном значении внешнего поля $B=B_o$ будет наблюдаться расщепление исходного энергетического уровня электрона в магнитном поле ядра дейтерия (или азота) согласно схеме, представленной на рис. 1.11.

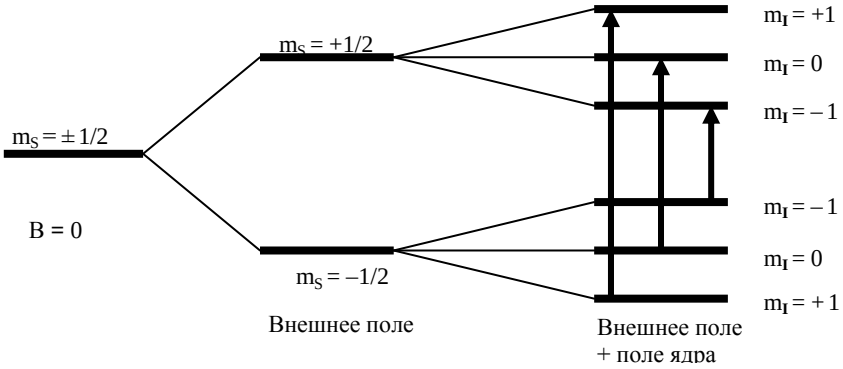


Рис. 1.11. Схема расщепления энергетического уровня E_o электрона во внешнем поле и поле, создаваемом ядром дейтерия (**I** =1)

В соответствии с правилами отбора на рисунке показаны стрелками три перехода, удовлетворяющие условиям: $\Delta m_S = 1$ и $\Delta m_I = 0$. Действительно для всех подуровней верхней части $m_S = +1/2$, для подуровней нижней $m_S = -1/2$. Таким образом, переходы между верхней и нижней частями диаграммы удовлетворяют требованию $\Delta m_S = \pm 1$. Второе правило $\Delta m_I = 0$ тоже выполняется, т.е. при переходах m_I не меняется.

Схема расщепления сигнала ЭПР в мультиплет (образование СТС) для дейтерия представлена на рис. 1.12.

Для нахождения общего числа линий N в сверхтонкой структуре спектра ЭПР при расщеплении сигнала на любом атоме со спином ядра **I** можно выразить простым соотношением:

$$N = 2\mathbf{I} + 1. \qquad (1.17)$$

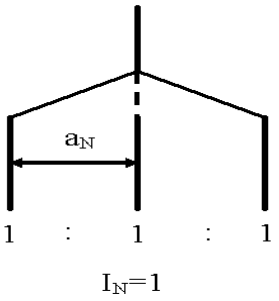


Рис. 1.12. Схема расщепления сигнала ЭПР на ядре атома дейтерия или азота (**I** =1)

Рассмотрим более сложную парамагнитную частицу — ионизированную молекулу водорода H_2^+. Это свободный радикал, который содержит два протона. Они расположены одинаково по отношению к неспаренному электрону и являются эквивалентными как химически, так и магнитно. Оба протона во внешнем поле ведут себя независимо, т.е. могут ориентироваться «по полю» или «против поля». Отметим ещё раз, что эти две ориентации имеют противоположные по знаку значения $m_{\mathbf{I}}$ по сравнению с $m_{\mathbf{S}}$: ориентация «по полю» для электрона соответствует $m_{\mathbf{S}} = -1/2$, а для протона $m_{\mathbf{I}} = +1/2$, и наоборот. Это связано с противоположными зарядами протона и электрона. Таким образом, два протона могут увеличивать индукцию внешнего поля ($\Sigma m_{\mathbf{I}} = 1$), уменьшать ($\Sigma m_{\mathbf{I}} = -1$) или оставлять её неизменной ($\Sigma m_{\mathbf{I}} = 0$). В этом случае зеемановское расщепление приводит к образованию шести энергетических уровней. По правилам отбора в спектре ЭПР появится три пика, соответствующих трем переходам. Соотношение интенсивностей пиков в этом мультиплете будет 1:2:1. Его можно определить как по заселенностям энергетических уровней, определяемых при последовательном расщеплении, так и по вероятности появления ситуаций с одинаковым значением $\Sigma m_{\mathbf{I}}$.

Если продолжить приведенные рассуждения дальше, на большее количество эквивалентных протонов n, можно прийти к общему правилу нахождения количества линий (пиков) в СТС: N = n + 1, которое наглядно выражено, так называемым, треугольником Паскаля. Он позволяет найти количество пиков N и соотношение их интенсивностей при расщеплении сигнала ЭПР на любом количестве эквивалентных протонов:

Мультиплет	**Треугольник Паскаля** (соотношение интенсивностей)	**Число протонов**
Синглет	1	0
Дублет	1:1	1
Триплет	1 : 2 : 1	2
Квартет	1 : 3 : 3 : 1	3
Квинтет	1 : 4 : 6 : 4 : 1	4
	и так далее.	

Сверхтонкая структура спектров ЭПР органических и элементоорганических соединений содержит много полезной научной информации и давно исследуется. Однако полного объяснения механизма магнитного взаимодействия неспаренного электрона с магнитными ядрами (исключая случай атома и молекулярного иона водорода) до настоящего времени нет.

Метильный радикал плоского строения дает в спектре ЭПР квартет с соотношением интенсивностей 1:3:3:1. Такой спектр соответствует расщеплению на трех эквивалентных протонах. Но неспаренный электрон находится достаточно далеко от протонов и располагается на $2p_z$ **АО**, ортогональной плоскости радикала. Поэтому ни один из отмеченных выше механизмов СТВ не будет эффективным. Для подобных случаев предложен поляризационный механизм магнитного электрон-ядерного взаимодействия. Основой этого взаимодействия является поляризация связей под действием магнитного поля ядра и электрона. Этот сложный механизм является не прямым, а скорее опосредованным, что и приводит к малым значениям константы СТВ. Константа a_H СТВ для метильного радикала составляет около 24 гаусс, т.е. 2.4 мТ, против ~ 510 гаусс в атоме водорода. Напомним, что магнитная индукция 1 Тесла (Т) соответствует напряженности магнитного поля в вакууме равной 10^4 Гаусс (Гс).

Близкая картина наблюдается в ЭПР-спектрах ион-радикала бензола $C_6H_6^-$. Его легко получить при контакте бензола с донором электронов, в частности, со щелочными металлами. Сверхтонкая структура спектра анион-радикала бензола состоит из семи линий (секстет). Соотношение интенсивностей в мультиплете 1:6:15:20:15:6:1 (рис. 1.13).

Было установлено, что константа СТВ в метильном, арильном и других близких по строению радикалах, в которых неспаренный **р** электрон

находится на ***p***-орбитали углерода (или делокализован в пределах **π - МО**), зависит от его электронной плотности на атоме углерода, с которым связан расщепляющий протон атома водорода. Мак-Коннелом предложено простое соотношение, которое позволяет определить константу СТВ (a_i) для **π**-радикалов, исходя из электронной плотности неспаренного электрона на атоме углерода:

$$a_i = Q \cdot c_i^2 , \qquad (1.18)$$

где Q — эффективная константа Мак-Коннела (находится из таблиц), c_i — коэффициент при атомной орбитали данного атома углерода в молекулярной орбитали, содержащей электрон. Коэффициент c_i^2 называют спиновой плотностью, поскольку она соответствует вероятности нахождения неспаренного электрона на і-том атоме углерода. Под і-тым атомом подразумевается тот атом углерода, с которым связан расщепляющий протон. Конкретно для радикала $CH_3^{\bullet}$, $c_i^2 = 1$ и $a_н = 24$ гаусса. Таким образом, в рассмотренном случае эффективная константа Мак-Коннела Q = 24 гаусса. Экспериментально значения константы Q наблюдаются в интервале от 2.2 до 2.8 мТ (22–28 Гс). Для углеводородов с сопряженными связями часто пользуются величиной Q = 2.4 мТ = 24 Гс, полученной расчетным способом.

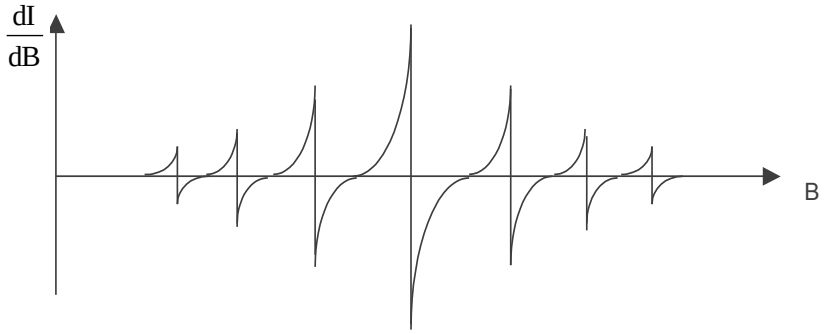


Рис. 1.13. Спектр ЭПР анион-радикала бензола в растворе

У анион-ракдикала бензола неспаренный электрон делокализован в пределах шестицентровой разрыхляющей **π*-МО**, охватывающей все бензольное кольцо. Его спиновая плотность одинакова на каждом из

шести атомов углерода. Этот факт и наличие шести эквивалентных протонов радикала $C_6H_6^-$ приводят к его спектру в растворе, указанному на рис. 1.13. Такие радикалы как метильный или ион-радикал бензола относят к **π**-радикалам.

Другой тип радикалов — это **σ**-радикалы (например, формиальный радикал), в которых электрон локализован на ***σ***-орбитали. Для них характерна большая константа СТВ (константа a_i для $(H — C = O)^{\bullet}$ составляет 13 мТ, т.е. 130 Гс).

Построение теоретического спектра ЭПР сводится к нахождению количества линий в спектре, их интенсивности и определению расстояния между этими линиями — констант СТВ. Обратной задачей является расчет спиновой плотности на атомах радикала, исходя из экспериментально определенных значений констант СТВ.

Расщепление на эквивалентных протонах и использование треугольника Паскаля для построения теоретического спектра ЭПР (или его интерпретации) является простейшим случаем. Наиболее часто встречаются радикалы с неэквивалентными протонами (атомами). Неэквивалентные атомы отличаются константами СТВ. Но и здесь можно пользоваться треугольником Паскаля. Рассмотрим винильный радикал, в котором СТС спектра образуется за счет расщепления неспаренного электрона на двух неэквивалентных протонах. Построение теоретического ЭПР-спектра этого радикала приведено на рис. 1.14.

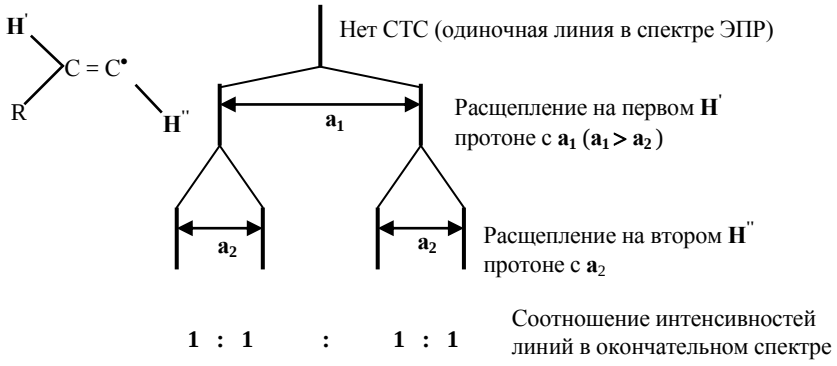


Рис. 1.14. Расщепление сигнала ЭПР на двух неэквивалентных протонах **H**' и **H**'' винильного радикала

На рисунке 1.14 расщепление производилось сначала на первом протоне с большой константой СТВ $\mathbf{a_1}$, затем на втором протоне с меньшей константой $\mathbf{a_2}$($\mathbf{a_1}$>$\mathbf{a_2}$). Если изменить последовательность операций расщепления, то будет тот же результат, в чем легко убедиться при проведении последовательного расщепления самостоятельно.

Определение общего числа линий в СТС спектра ЭПР какой-либо парамагнитной частицы следует проводить, руководствуясь следующими правилами:

1. При наличии n эквивалентных ядер обладающих спином **I**, на которых происходит расщепление, в спектре должен наблюдаться мультиплет с количеством линий $N = (2n\cdot I+1)$. Для радикала $\mathbf{CH_3^{\bullet}}$ в соответствии с этой формулой их число составит: 2·3·1/2 +1= 4. Интенсивности этих линий находят из треугольника Паскаля, если спин ядра равен 1/2. Если спин ядра равен единице (I = 1), то количество пиков в мультиплете равно трем (рис. 1.15а) для одного атома и пяти (рис. 1.15б) для двух эквивалентных атомов. Таким образом, осуществляется последовательное расщепление линий на эквивалентных атомах со спином ядра I = 1. Подсчет N по формуле для двух эквивалентных атомов со спином I = 1 (случай, представленный на диаграмме рис. 1.15б), приводит к такому же результату: $N = (2 \cdot 2 \cdot 1 + 1) = 5$

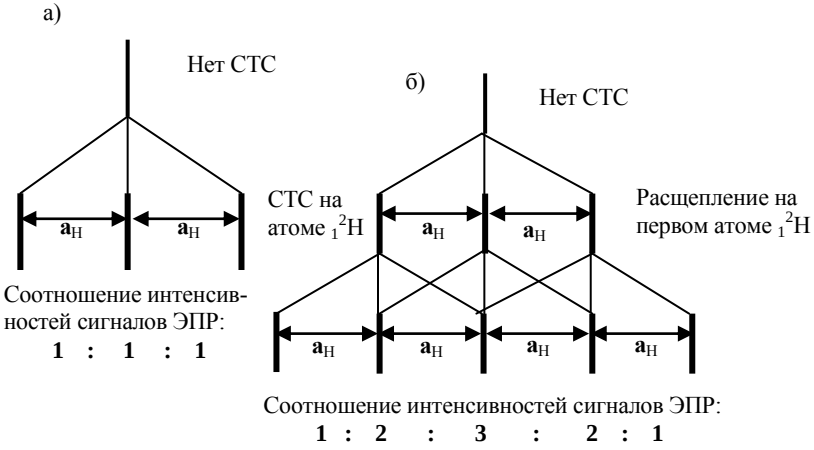


Рис. 1.15. Расщепление сигнала ЭПР на одном (а) и двух атомах (б) дейтерия $^2_1$H (I=1)

2. Общая формула для подсчета количества линий в **СТС** спектра ЭПР представлена произведением: $N = (2n_1 \cdot I_1 + 1) \cdot (2n_2 \cdot I_2 + 1) \cdot \ldots$ и т.д., где n_1, n_2, … количество эквивалентных атомов в 1-ой, 2-ой и т.д. группах эквивалентных атомов, имеющих ядерные спины I_1, I_2 …, соответственно. Такие подсчеты количества линий N при большом n будут корректными, если для двух (или более) групп неэквивалентных атомов константы СТВ не будут кратно отличаться друг от друга. В противном случае возможно наложение линий и их общее число может сократиться. Расчет N для винильного радикала по этой формуле дает $N = (2 \cdot 1 \cdot 1/2 + 1) \cdot (2 \cdot 1 \cdot 1/2 + 1) = 4$. Это соответствует результатам, полученным при построении теоретического спектра (рис. 1.14).

3. Соотношение интенсивностей в мультиплете СТС в случае различных величин констант a_i следует определять по результатам построения последовательных расщеплений на атомах. При построении спектра удобнее сначала проводить расщепление сигнала на ядрах (атомах) с б∴льшим значением константы a_i. Хотя конечный результат не зависит от последовательности операций расщепления. Количество пиков в спектре (мультиплете) несет химическую информацию о строении радикала. Например, в случае с виниловым радикалом: протоны H' и H'' могут находиться в *цис*- и *транс*- положениях и если в смеси находятся оба конформера, то следует ожидать увеличение количества пиков. Если бы двойная связь C=C не препятствовала свободному вращению групп, то количество пиков было равным трем (соотношение интенсивностей 1:2:1), так как протоны были бы эквивалентны.

4. При большой концентрации радикалов возможно обменное взаимодействие (электронное взаимодействие), которое приводит к упрощению спектра, вплоть до исчезновения сверхтонкой структуры.

Задачи к теме «Электронный парамагнитный резонанс»

1. Какие исследовательские задачи можно решать, используя метод ЭПР?

2. На каких физических принципах (эффектах) основан метод ЭПР?

3. Что называют спектром ЭПР, в каком виде он может быть представлен?

4. Назовите основные параметры спектра ЭПР, как они определяются и какую информацию содержат?

5. Приведите примеры парамагнитных частиц — объектов исследования в методе ЭПР?

6. Промышленный ЭПР-спектрометр может обнаружить резонанс образца содержащего 10^{10} парамагнитных молекул в 1 см^3. Какая мольная концентрация соответствует этому пределу обнаружения?

7. Образец содержит $2.5 \cdot 10^{14}$ парамагнитных частиц со спином 1/2. Сколько частиц (N_1 и N_2) при T=300 К находится в состоянии с энергией E_1 ($m_s = -1/2$) и E_2 ($m_s = +1/2$), если магнитная индукция B равна: а) 0.34 Т; б) 1.25 Т. Считать g-фактор равным 2.0023.

8. Определить отношение в заселенностях энергетических уровней N_1/N_2 (где N_1 и N_2 — заселенности нижнего и верхнего уровней), возникающих при взаимодействии магнитных моментов неспаренных электронов с внешним полем 0.3 Тл:

а) для комнатной температуры (298 К);

б) для температуры жидкого азота (77 К).

Считать g-фактор равным 2.0023. В каком случае сигнал при постоянной концентрации парамагнитных частиц будет больше и почему?

9. Сигнал ЭПР радикала $NO_2^{\bullet}$ в кристаллической матрице на спектрометре с рабочей частотой $\nu_o = 9.302$ ГГц представлен двумя пиками: при $B_1 = 333.64$ мТ и при $B_2 = 331.94$ мТ. Определите значения g_1 и g_2 и объясните появление дублета в спектре.

10. Определить значения g-фактора для радикалов X и Y (g_X =? и g_Y =?), если для них получены резонансные сигналы при B = 0.33364 Т (для X) и B = 0.33194 Т (для Y) на ЭПР-спектрометре с рабочей частотой $\nu_o = 9.302 \cdot 10^9$ Гц. В чем может быть причина отклонения g-фактора от чисто спинового значения 2.0023?

11. При облучении γ-излучением пентафторида фосфора при 300К образуются радикалы тетрафторида фосфора $^{31}P^{19}F_4^{\bullet}$ (спины ядер ^{31}P и $^{19}F_4$ равны ½). Эти радикалы дают ЭПР спектр с центром при 339.6 мТ в

радиоспектрометре с рабочей частотой 9.5 ГГц, при этом $a_P(^{31}P)$ = 135 мТ, $a_F(^{19}F)$ = 20 мТ. Определите g-фактор образующихся радикалов и приведите общий вид ЭПР — спектра.

12. В жидкости времена спин-спиновой (ССР) и спин-решеточной (СРР) релаксаций составляют величины порядка 10^{-8} с и 10^{-6} с, соответственно. Каково уширение линии в спектре ЭПР за счет ССР и СРР, а также суммарное уширение в Гц? Можно считать, что $\Delta E \cdot \tau = h/2\pi$.

13. Спектр ЭПР атомов водорода ($H^{\bullet}$) представлен дублетом: одна линия при 357.3 мТ, а другая при 306.6 мТ (рабочая частота спектрометра $\nu_o = 9.302 \cdot 10^9$ Гц. Какова константа СТВ (a_H) в единицах частоты?

14. Центр мультиплета метильного радикала в спектре ЭПР соответствует магнитной индукции B = 329.4 мТ для рабочей частоты спектрометра 9.233 ГГц. Определить значение g-фактора, которое является также характерным для многих органических радикалов и привести спектр радикала.

15. Соль марганца Mn^{+2}, нанесенную на инертный носитель, часто используют в качестве стандартного образца при калибровке ЭПР-спектрометров. Как выглядит спектр $MnCl_2$, нанесенного на порошок известняка. Объясните причину появления сигнала ЭПР исходя из электронного строения компонентов образца ($MnCl_2$ + $CaCO_3$) и его вид. Спин ядра I(Mn) = 5/2.

16. Раствор соли трехвалентного ванадия V^{+3} дает сигнал в спектре ЭПР. Приведите общий вид спектра, если спин ядра I(V) = 7/2. Объясните возможную причину парамагнетизма частиц V^{+3}.

17. При облучении молекулярного водорода жестким УФ-излучением могут образовываться частицы различного состава и строения $H^{\bullet}$, H_2^+ , H_3^+, H_3. Как будут выглядеть их ЭПР-спектры и можно ли обнаружить их в смеси, если предположить, что указанные формы присутствуют в заметных концентрациях?

18. При взаимодействии ферроцена с сильными окислителями, например йодом, образуются, так называемые, комплексы с переносом заряда. Привести общий вид спектра ЭПР ион-радикала ферроцена $(C_5H_5)_2Fe^-$, т.е. определить количество линий и соотношение их интенсивностей. Будут ли все линии наблюдаться в прямом спектре?

19. В этиленовом радикале $H'H''C{=}CH^{\bullet}$ все протоны неэквивалентны. Константы сверхтонкого взаимодействия с протонами соответственно

равны $\boldsymbol{a}(H')$ = 3.42 мТ; $\boldsymbol{a}(H'')$ = 6.85мТ ; $\boldsymbol{a}$(H) = 1.57мТ. Привести ожидаемый спектр ЭПР.

20. Какой вид спектра ЭПР (количество пиков и соотношение интенсивностей) можно ожидать для образцов, содержащих $H^{\bullet}$, H_2^+, $D^{\bullet}$, D_2^+, HD^+? Константы СТВ равны $\boldsymbol{a_H}$ = 50.68 мТ и $\boldsymbol{a_D}$ = 7.8 мТ.

21. Привести общий вид ЭПР-спектра радикала $CD_3^{\bullet}$ и определить расстояние между линиями в сверхтонкой структуре ($\boldsymbol{a_D}$), если константа СТС $\boldsymbol{a_H}$ для $CH_3^{\bullet}$ равна 2.25 мТ, а магнитные моменты ядер в единицах ядерного магнетона равны $2.792 \cdot \mu_{яд}$ (для водорода) и $0.857 \cdot \mu_{яд}$ (для дейтерия). I(D) = 1.

22. Определить количество линий и соотношение их интенсивностей в спектре ЭПР радикалов $CH_3^{\bullet}$, $CD_3^{\bullet}$, $CCl_3^{\bullet}$. Ядра атомов ^1H, ^2D и ^{35}Cl имеют спины соответственно 1/2, 1 и 3/2.

23. Изобразите спектр радикала $CH_2^{\bullet}OH$, если расстояние между пиками в дублете равно 0.12 мТ, а между центрами дублетов — 1.8 мТ.

24. Привести общий вид спектра ЭПР радикала $CH_3^{\bullet}CH_2$, если $\boldsymbol{a}(CH_3)$ = 2.7 мТ, $\boldsymbol{a}(CH_2)$ = 2.2 мТ.

25. Привести общий вид спектра ЭПР радикала $NH_2^{\bullet}$, если $\boldsymbol{a}$(N) = = 1.03 мТ, а $\boldsymbol{a}$(H) = 0.35 мТ.

26. Привести общий вид ЭПР-спектра метильного радикала $^{13}CH_3^{\bullet}$ с учетом расщепления на ^{13}C (I = ½). Считать, что $\boldsymbol{a}$ (^{13}C) >> $\boldsymbol{a}$ (^1H).

27. Привести общий вид спектра ЭПР радикалов:

а) $CF_3^{\bullet}$, если $\boldsymbol{a_F}$ = 14.2 мТ и I(F) =1/2;

б) $CHF_2^{\bullet}$, если $\boldsymbol{a_H}$ = 2.22 мТ, $\boldsymbol{a_F}$ = 8.42 мТ;

в) $CH_2F^{\bullet}$, если $\boldsymbol{a_H}$ = 2.11 мТ, $\boldsymbol{a_F}$ = 6.43 мТ.

28. Привести общий вид спектра ЭПР анион-радикала *n*-динитробензола $(NO_2C_6H_4\ NO_2)^-$, если $\boldsymbol{a_N}$ =1.48 мТ ; $\boldsymbol{a_H}$ =1.12 мТ.

29. Приведите общий вид спектра ЭПР ион радикала: $C_6H_5Ge(CH_3)_3^-$, если известно, что неспаренный электрон делокализован в пределах бензольного кольца. Считайте также, что константы СТВ для α- ; β- и γ-

протонов соотносятся: $a_{\alpha H} << a_{\beta H} << a_{\gamma H}$, т.е. мультиплеты не перекрываются.

30. Ион радикал пиридилия $(C_5H_5N)^-$ имеет достаточно сложный спектр ЭПР. Приведите его общий вид, не учитывая расщепление на азоте. Константы СТВ с α- β- и γ- протонами имеют значения 0.128, 0.412 и 0.856 мТ, соответственно.

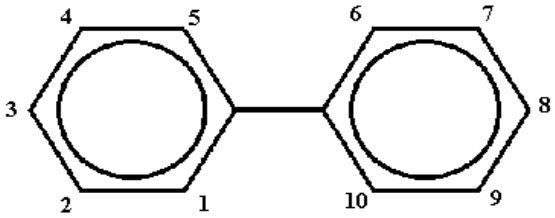
31. При облучении неорганического твердого вещества γ-лучами образуется два типа радикалов. Их g-факторы равны 2.0102 и 2.0060. Первый тип радикалов представлен триплетом с расщеплением 0.60 мТ, а второй квадруплетом с расщеплением 0.50 мТ. Каково расстояние между резонансными линиями этих радикалов в мТ, т.е. центрами мультиплетов, для ЭПР- спектрометра, работающего на частотах: а) 9.218 ГГц; б) 34.22 ГГц. Привести общий вид спектров для обоих случаев.

32. Спектр ЭПР комплекса $[(NH_3)_5Co\text{-}O\text{-}O\text{-}Co(NH_3)_5]$ характеризуется 15 линиями за счет спинов ядер тяжелых атомов кобальта, $I(^{57}Co) = 7/2$. В чем причина парамагнетизма частицы комплекса? Какая из двух структур соответствует данному спектру:

а) два атома кобальта эквивалентны и неспаренные электроны одинаково с ними взаимодействует;

б) электроны взаимодействует с атомами не одинаково (атомы кобальта не эквивалентны). Приведите общий вид спектра.

33. ЭПР-спектр анион-радикала дифенила $C_{12}H_{10}^-$ представлен 27-ю линиями с соотношение интенсивностей:
1:2:1:8:16:8:28:56:28:56:112:56:70:140:70:56:112:56:28:56:28:8:16:8:1:2:1



Определить какие протоны в данной структуре являются эквивалентными с позиций СТВ.

34. Привести общий вид спектра ЭПР аллильного радикала:

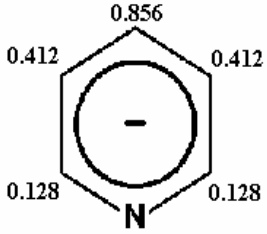
а) используя структурную формулу и предположение о делокализации неспаренного электрона;

б) используя метод МОХ для расчета электронной плотности на атомах углерода и уравнение Мак-Коннела.

Сравнить результаты для а) и б) и дать объяснение.

35. Молекулы пиридина в растворах, содержащих характерные акцепторы (например, иод) или доноры (например, атомы металлов 1-ой группы), легко образуют ион радикалы. Чем будут отличаться ЭПР-спектры катион и анион радикалов пиридина?

36. Каким образом можно определить соотношение концентраций изомерных форм при их равновесии в реакции таутомерного превращения (две формы) в растворе? Сформулируйте общие принципы на предложенном Вами простом примере.

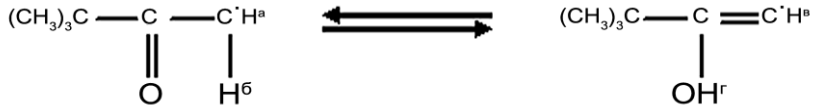


37. Для **π**-радикалов соотношение Мак-Коннела используют при расчете электронной плотности неспаренного электрона на атомах углерода по данным ЭПР. Используя этот принцип, рассчитайте спиновую плотность на атомах углерода в ион-радикале C_5H_5N, для которого приведены константы СТВ в мТ (примите константу Мак-Коннела Q = 2.4 мТ).

Приведите ожидаемое значение спиновой плотности на атоме азота и предполагаемое значение константы СТВ.

38. При работе со свободными радикалами в ЭПР часто используют методы спиновой метки и спиновой ловушки. Изложите кратко сущность этих методов.

39. Соединение с общей формулой $C_6H_{11}O$ в растворе присутствует в двух молекулярных формах с одинаковой концентрацией. Приведите спектр ЭПР индивидуальных компонентов и суммарный спектр, если



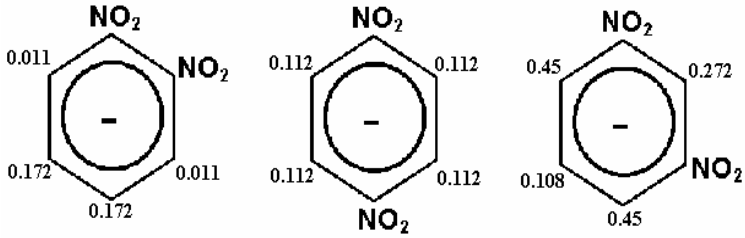
$a(H^а) = a(H^б) = 2.3$ мТ; $a(H^в) = 2.6$ мТ; $a(H^г) = 2.0$ мТ. $B_o = 332.5$ мТ, $\nu_o = 9.32$ ГГц. Каким образом можно определить: а) концентрации компонентов, б) энтальпию процесса превращения?

40. Ширина линии в спектре ЭПР определяется временами ССР и СРР. К уширению линии приводят также обменные процессы с переносом неспаренного электрона на диамагнитную частицу, протекающие с

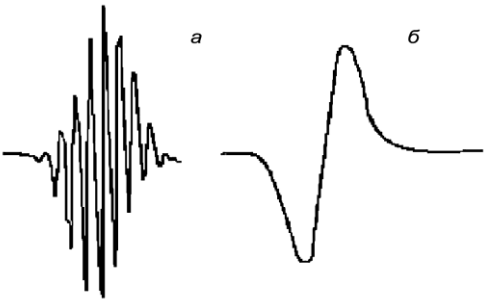
большой скоростью (k — константа скорости реакции). Определить для какого из бимолекулярных процессов уширение будет большим: а) при $k_1 = 10^7$ л/моль·с или б) при $k_2 = 10^{10}$ л/моль·с. Считать, что время жизни τ состояний равны, а константа скорости $k \sim 1/\tau$. Объясните, каким образом экспериментально можно уменьшить ширину линии, обусловленную обменными процессами.

41. Ниже приведены константы СТВ в мТ, полученные из спектров ЭПР анион-радикалов динитро- замещенных бензола. Используя значение a_H = 0.375 мТ для анион-радикала $C_6H_6^-$, составьте карту распределения электронной плотности неспаренного электрона на атомах углерода приведенных молекул.

(1) **(2)** **(3)**

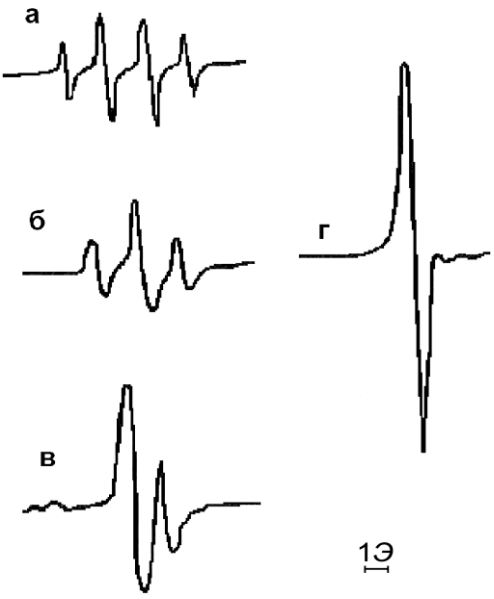


42. Приведите общий вид спектра ЭПР пиразин-аниона если a_H = 0.25 мТ, a_N = 1.0 мТ, I(N) = 1.



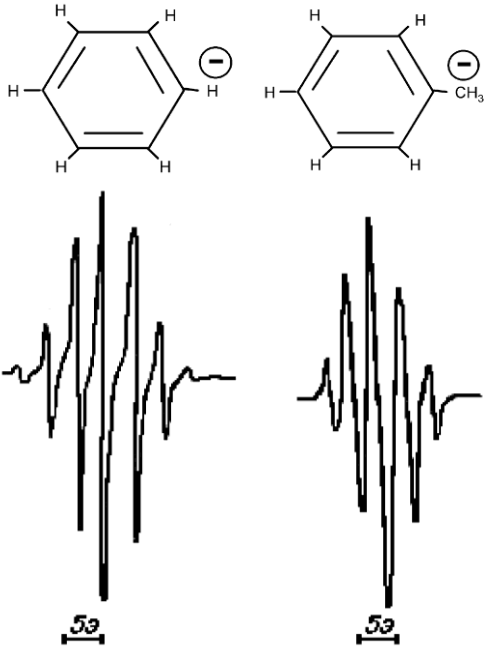
43. Объяснить различия в ЭПР спектрах иона дифенилметана в растворе с концентрацией: а) 10^{-4} М; б) 10^{-2} М, приведенного на рисунке.

44. На рисунке приведены спектры ЭПР хлорзамещенных семихинонов: а)монохлорсемихинон; б) 2,3-дихлорсемихинон; в) трихлорсемихинон; г) тетрахлорсемихинон. Объясните динамику изменения спектра.



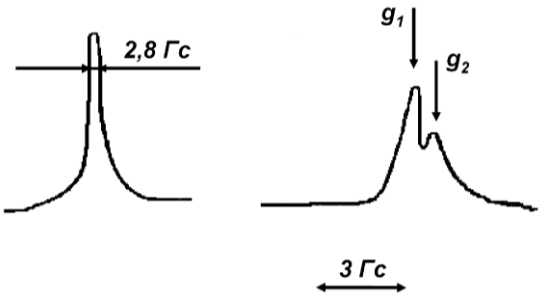
45. Интерпретировать спектр ЭПР ион-радикала семихинона $(O\text{-}C_6H_4\text{-}O)^-$

46. На рисунке приведены ЭПР спектры ион-радикалов бензола и толуола. Объясните разницу в спектрах.

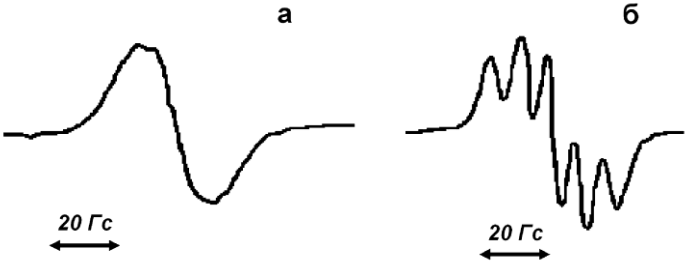


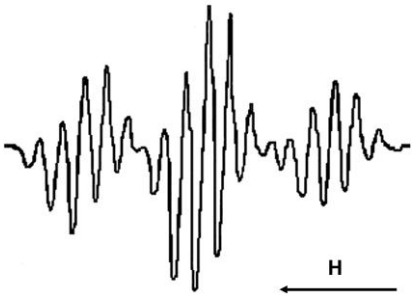
47. На рисунке приведены прямые I = f(B) спектры устойчивых радикалов дифенилпикрилгидразина (ДФПГ) для: а) монокристаллического образца ν = 9.4 ГГц; б) поликристаллического образца ν = 22 ГГц.

Объясните причину различий в спектрах.



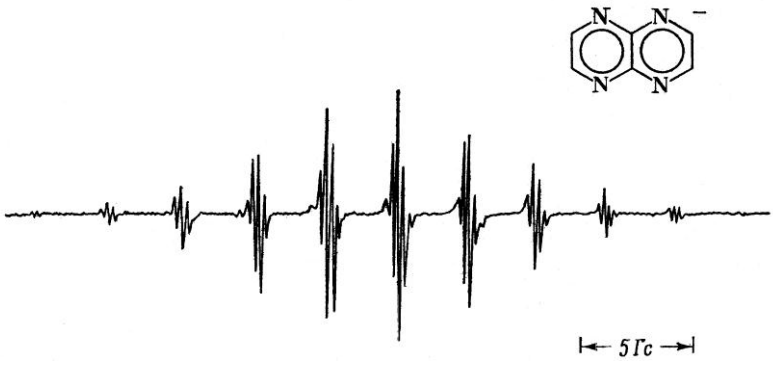
48. Объясните различие в спектре ЭПР растворов ДФПГ в бензоле с концентрациями а) 0.1 М; б) 0.001 М. Постройте диаграмму расщепления энергетических уровней.



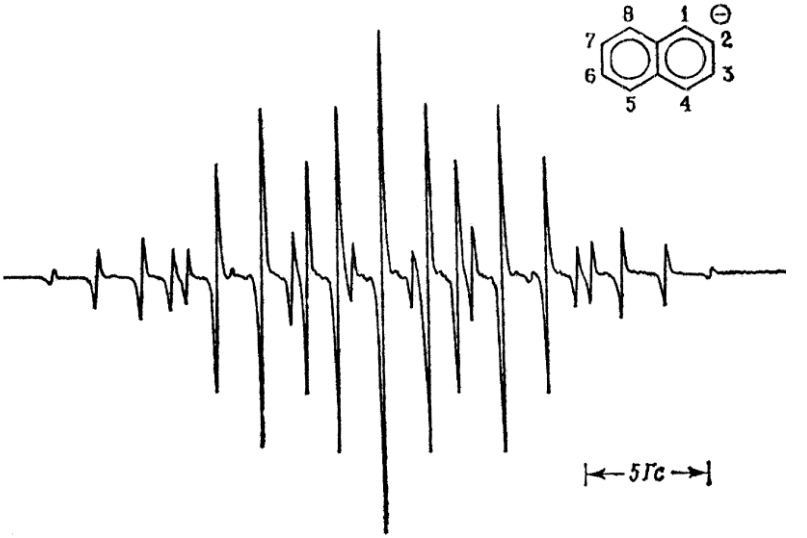


49. Объясните общий вид спектра ЭПР анион-радикала диметилового эфира малеиновой кислоты $[CH_3 – COO – CH = = CH – COO – CH_3]^-$.

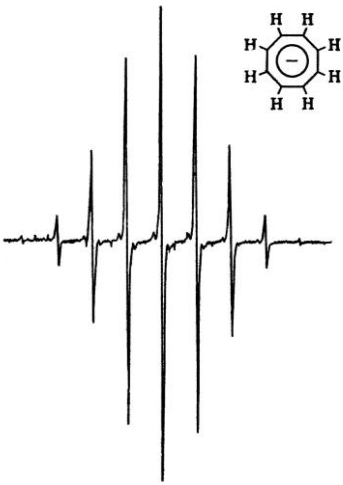
50. Объясните общий вид спектра ЭПР ион-радикала тетраазанафталина $C_6H_4N_4^-$.



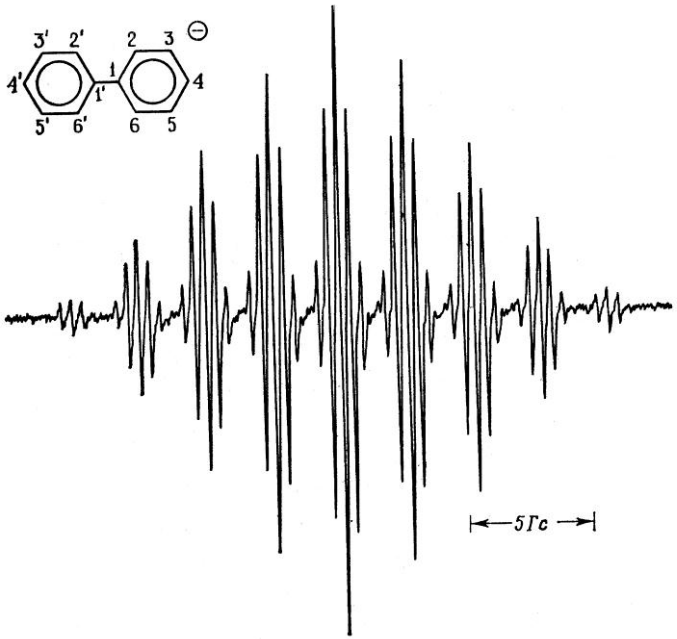
51. Объясните ЭПР спектр анион-радикала нафталина $C_{10}H_{10}^{-}$, приведенный на рисунке.



52. Объясните спектр ЭПР анион-радикала циклооктатетраена $C_8H_8^{-}$, приведенный на рисунке.



53. Объясните ЭПР спектр ион-радикала дифенила $C_6H_5–C_6H_5$, приведенный на рисунке.



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. — М.: Мир, 2006. — 683 с.

2. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. Резонансные и электрооптические методы. — М.: Высш. шк., 1989. — 288 с.

3. Драго Р. Физические методы в химии: Пер. с англ. — М.: Мир, 1981. — Т. 2. — 456 с.

4. Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. — М.: Мир, 1975. — 251 с.

5. Эткинс П., Саймонс М. Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов. — М.: Мир, 1970. — 310 с.

— ГЛАВА II —

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

2.1. Общие сведения

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) это современный метод исследования строения вещества. Он широко используется химиками для решения таких задач, как идентификация соединений, количественный и качественный функциональный анализ различных веществ, исследование строения молекул, изучение механизма химических реакций, структуры твердых тел.

Честь открытия ЯМР (1946 г.) принадлежит американским физикам Ф. Блоху и Е. Пурселлу, впоследствии Нобелевским лауреатам.

Основой метода ЯМР является резонансное поглощение электромагнитного излучения при переходе ядерной магнитной системы с одного энергетического уровня на другой. Поскольку энергетические уровни дискретны и для каждой системы специфичны (свои собственные), то выполнение соотношения Борна ($\Delta E = h\nu$) характеризуется собственной частотой поглощения (перехода) для каждой системы. Энергетические уровни возникают за счет взаимодействия магнитных моментов ядер с внешним магнитным полем. Упрощенное толкование эффекта Зеемана (аналогично ЭПР) сводится к расщеплению энергетического уровня ядер на $2I + 1$ уровней, если спин ядра равен I. Отсюда следует, что в ЯМР активны, т.е. проявляются, лишь те объекты, которые содержат магнитные ядра. К ним относятся ядра со спином $I \neq 0$, например: ${}^{1}_{1}H$, ${}^{2}_{1}H$, ${}^{19}_{9}F$, ${}^{14}_{7}N$, ${}^{31}_{15}P$ и др.

Несмотря на то, что имеется целый ряд магнитных ядер, наибольшее распространение получил метод ЯМР на протонах и был выделен в самостоятельный раздел с названием: протонный магнитный резонанс (ПМР).

2.2. Физические основы метода

Ядра атомов обладают собственным моментом количества движения (спином) **p** и, поскольку они заряжены, магнитным моментом $\boldsymbol{\mu}_I$.Обе эти величины векторные. Требования квантовой механики разрешают только определенные ориентации этих векторов в пространстве. Модуль спина любого ядра выражается как:

$$|p| = [I\,(I+1)]^{1/2} \cdot h/2\pi, \qquad (2.1)$$

где I — спиновое квантовое число, которое имеет целые, или полуцелые значения, например: $I(^1_1H) = 1/2$, $I\,(^{14}_{7}N) = 1$, $I\,(^{35}Cl) = 3/2$.

Во внешнем магнитном поле вектор **p** имеет только разрешенные проекции на направление силовых линий внешнего поля (Z), которые отличаются магнитным квантовым числом m_I:

$$p_Z = m_I \cdot h/2\pi, \qquad (2.2)$$

где m_I — магнитное квантовое число, которое может принимать значения: I, I – 1, I – 2, ….до – I, т.е. 2I + 1 значений (рис. 2.1).

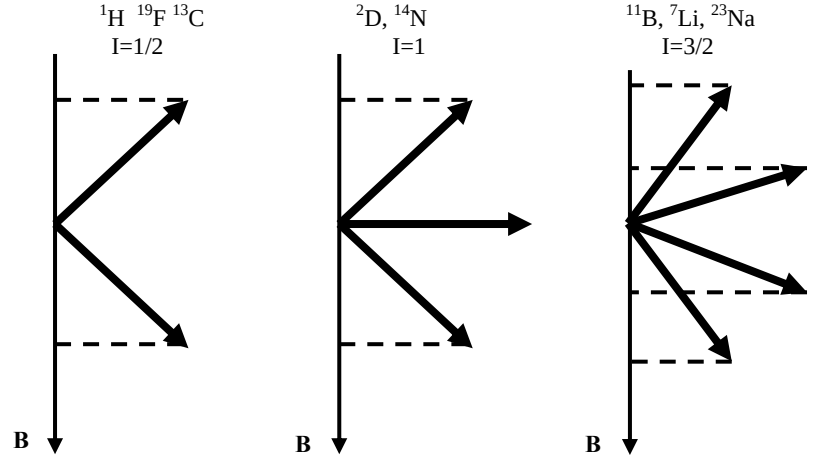


Рис. 2.1. Проекции спина ядра на направление внешнего магнитного поля

Механический и магнитный моменты (**p** и **μ**) связаны соотношением $\mu/p = \gamma$, или $\mu = p \cdot \gamma$, где γ - коэффициент пропорциональности (гиро-

магнитное отношение). Проекция ядерного магнитного момента на ось Z выражается как:

$$\mu_Z = p_Z \cdot \gamma = m_I \cdot h/2\pi \cdot \gamma. \quad (2.3)$$

Величину самого магнитного момента μ_I можно выразить через ядерный g-фактор ($q_N=\mu_I/I$) и ядерный магнетон μ_N :

$$\mu_I = g_N \mu_N = h/2\pi \cdot \gamma. \quad (2.3а)$$

Ядерный магнетон дается выражением $\mu_N = e\cdot\hbar/2M$, где e — заряд электрона, ħ — постоянная Планка, деленная на 2π, M — масса ядра, для протона она составляет 1, 6726 $\cdot 10^{-27}$ кг (в системе СИ μ_N имеет значение $5{,}051\cdot 10^{-27}$ Дж/Т).

Рассмотрим в упрощенном виде поведение протона (ядра атома водорода) во внешнем магнитном поле с вектором магнитной индукции **B.** Магнитная индукция B имеет размерность Тесла (Т-международное, Тл — русское обозначение) в системе СИ или гаусс (Гс) в системе СГС: 1Т = 10 000 Гс. В литературе для характеристики магнитного поля часто пользуются напряженностью поля (H), которая измеряется в эрстедах (Э). Напряженность поля в 10 000 Э соответствует магнитной индукции (B) в вакууме 10 000 Гс или 1 Т.

Протон обладает собственным магнитным моментом (спин ядра I = = 1/2), вектор которого при взаимодействии с внешним магнитным полем прецессирует, а его проекция может принимать два крайних значения: «по полю» ($m_I = +1/2$) и «против поля» ($m_I = -1/2$). Тогда вместо одного уровня энергии E_o (без поля), когда одинаковые протоны находятся в одинаковых условиях, возникают два уровня E_1 и E_2. Говорят, что происходит расщепление энергетического уровня на два (эффект Зеемана). В общем случае, как уже отмечалось, количество уровней энергии (N), на которые происходит расщепление исходного уровня E_0, для ядер со спином I дается соотношением N = 2I + 1. Так (рис. 2.2) для протона $N = 2\times1/2+1 = 2$ ($m_I = +1/2$ и $-1/2$), а для ядра атома азота с I = 1 получим $N = 2\times1+1= 3$ ($m_I = +1, 0, -1$).

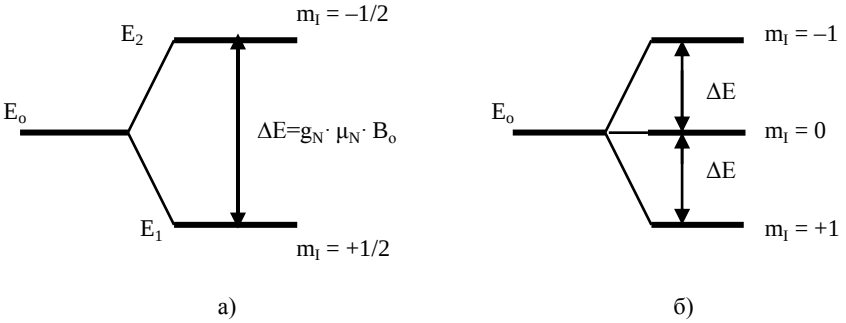
Величина расщепления ($\Delta E = E_2 - E_1$) зависит от магнитного момента ядра и величины магнитной индукции B внешнего поля:

$$\Delta E = \mu_I \cdot B = \gamma \cdot h/2\pi \cdot B \quad (2.4а)$$

или

$$\Delta E = g_N \mu_N B\ . \quad (2.4б)$$

Из уравнения (2.4) видно, что для каждого типа ядер, обладающих своим гиромагнитным отношением γ (или ядерным g – фактором), при постоянном значении B будет наблюдаться и своя величина расщепления ΔE.



а) б)

Рис. 2.2. Расщепление энергетических уровней ядер атомов: а) водорода (I =1/2) и б) азота (I =1) во внешнем постоянном магнитном поле B_o

При большом количестве протонов часть из них займет уровень E_1, а другая уровень E_2. Очевидно, что «заселенность» уровней с высокой (E_2) и низкой (E_1) энергиями различна, а именно, на уровне E_1 находится большее количество частиц (N_1), чем на уровне E_2 (N_2), т.е. $N_1 > N_2$. Однако, разница между энергетическими уровнями $\Delta E = E_2 - E_1$ значительно меньше энергии теплового движения частиц при комнатной температуре (kT). Поэтому заселенности уровней выравниваются и можно считать, что $N_1 \approx N_2$, а их отношение $N_1/ N_2 \approx 1$. В общем виде различие в заселенностях уровней определяется статистикой Больцмана, т.е.:

$$N_1/N_2 \approx \exp\ (-\Delta E/kT) \qquad (2.5)$$

и при $\Delta E << kT$, $N_1/ N_2 \approx 1$. Тем не менее, это отношение при комнатной температуре и магнитной индукции 1.25 Т (12 500 Э) составляет примерно 1.000007, т.е. нижний уровень E_1 заселен несколько больше, чем верхний уровень E_2.

Если на такую систему различным образом ориентированных спинов направить электромагнитное излучение с энергией квантов $h\nu = \Delta E$, то будет происходить его поглощение, а протоны с уровня E_1 будут переходить на уровень E_2. Прибор фиксирует это поглощение как уменьшение интенсивности излучения, прошедшего через образец.

Поскольку при резонансе $\Delta E = h\nu$, то для каждого вида ядер имеется и своя (характеристическая) резонансная частота поглощаемых квантов излучения ν_0 при фиксированной B_0, которая определяется гиромагнитным отношением γ:

$$\nu_o = \gamma/2\pi \cdot B_o = \mu_I \cdot B_o. \qquad (2.6)$$

Чтобы наблюдать ядерный магнитный резонанс, необходимо выполнение равенства (2.6). Для этого можно менять частоту электромагнитного излучения ν при фиксированном внешнем поле с индукцией B_o, либо магнитную индукцию поля B при фиксированной частоте ν_o. Технически проще реализовать второй вариант.

Как и в случае электронного парамагнитного резонанса, сигнал ЯМР фиксируется в виде пика на кривой зависимости интенсивности поглощенного (прошедшего) излучения *I* (а) или ее первой производной от напряженности поля B, то есть $I = f(B)$ или $\partial I / \partial B = f(B)$ (рис. 1.3).

При поглощении излучения заселенности уровней E_1 и E_2 выравниваются и частота переходов ядер «снизу – вверх» и «сверху – вниз» будет одинаковой, излучение не будет поглощаться, сигнал пропадет. Этого не происходит из-за процессов релаксации, которые возвращают систему в исходное состояние с разницей (пусть и небольшой) в заселенностях уровней.

Здесь также, по аналогии с ЭПР, различают спин-решеточную релаксацию (СРР) со временем T_1 и спин-спиновую релаксацию (ССР) со временем T_2. В случае СРР ядра с энергией E_2 передают «избыточную» энергию окружению (решетке), превращая ее в «тепло», и возвращаются на уровень E_1. При ССР имеет место влияние магнитных ядер как друг на друга, так и со стороны неспаренных электронов соседних частиц**.** Эффективность процессов релаксации влияет на ширину пика $\Delta\nu$ (или ΔB) резонансного сигнала.

Отметим, что ширина пика зависит от естественной ширины $\Delta\nu_e$ *и аппаратурной* $\Delta\nu_a$ ($\Delta\nu = \Delta\nu_e + \Delta\nu_a$). *Аппаратурная составляющая (для современных спектрометров это доли Гц) вызвана в основном неоднородностью магнитного поля, поскольку* $\Delta\nu = \gamma/2\pi \cdot \Delta B$, *как следует из уравнения* (2.6). *Естественная же ширина линии определяется свойством (состоянием) системы: ее составом, вязкостью, температурой и др. Обычно ширину пика измеряют на половине высоты и называют полушириной* $\Delta\nu_{1/2}$**.**

Общее время релаксации (Т) можно определить как: $1/T = 1/T_1 + 1/T_2$. Обычно учитывают только самый быстрый (эффективный) процесс релаксации. Для ПМР в растворах с малой вязкостью Т может составлять единицы и десятки секунд, что приводит к естественной ширине пика порядка 1Гц. Для твердых тел $T_2 << T_1$ и времена релаксации составляют доли ($10^{-2} – 10^{-4}$) секунды, т.е. ширина пиков может достигать 1000 и более Гц.

2.3. Спектры ядерного магнитного резонанса

Принципиальная схема аппаратуры для наблюдения ядерного магнитного резонанса подобна представленной на рис. 1.5 для снятия спектров ЭПР.

Ампула с исследуемым образцом помещается между полюсами (N-S) электромагнита внутри катушки генератора радиочастотного поля. Перпендикулярно этой катушке (схема Блоха) располагается катушка приемника. Сканирующее устройство позволяет менять магнитное поле (развертка по полю), или частоту генератора (развертка по частоте).

При резонансе $\nu_o = 1/2\pi \cdot \gamma \cdot B_o$ в катушке приемника генерируется переменное напряжение (сигнал), которое усиливается и выпрямляется после прохождения фазово-чувствительным детектором.

В конструкцию ЯМР-спектрометра высокого разрешения входят дополнительные узлы, обеспечивающие прежде всего стабильность и однородность магнитного поля.

Одним из основных параметров спектрометра является его разрешающая способность. Разрешающая способность – это возможность различить две линии в спектре расположенные близко друг к другу. Она определяется отношением ширины сигнала на половине его высоты в Гц к рабочей частоте спектрометра в Гц: $\Delta\nu_{1/2} / \nu_0$. Разрешающая способность современных приборов составляет ~ 10^{-9}.

Вся информация, получаемая с помощью метода ядерного магнитного резонанса, содержится в спектрах. Основными параметрами спектра ЯМР являются:

— размер (площадь) и форма пика;
— химический сдвиг (положение пика);
— спин-спиновое расщепление.

Площадь под кривой пика (интеграл) пропорциональна количеству резонирующих ядер. Для одного и того же вещества при сохранении условий съемки (растворитель, эталон и др.) и в области не слишком высоких концентраций площадь пика пропорциональна концентрации исследуемого вещества. Имея калибровку можно определить концентрацию этого вещества в растворе.

Если в растворе имеется смесь веществ (два, или более компонентов) и они качественно различны, т.е. резонанс наблюдается при различных значениях индукции внешнего поля, то можно проводить качественный (положение пиков) и количественный (интенсивность пиков) анализ смесей. Задача существенно упрощается, если молекулы компонентов различаются атомами, резонирующими в разных областях. Например, если молекулы первого компонента являются углеводородами ($^{1}_{1}H$), а второго содержат кроме того еще и атомы азота ($^{14}_{7}N$), резонирующие при другом внешнем поле

Форма пика (прежде всего его ширина) несет информацию о состоянии системы: вязкости, наличии обменных процессов между резонирующими ядрами и др.

2.3.1. Химический сдвиг. В реальных образцах ядра содержат электронные оболочки, которые изменяют внешнее магнитное поле (создают экран). Поэтому магнитное поле, действующее на ядро обычно меньше внешнего, приложенного к образцу. Это эффективное магнитное поле $B_{эф}$ можно выразить как

$$B_{эф} = B_o - \sigma \cdot B_o. \qquad (2.7)$$

Здесь экранирующее действие электронного окружения обозначено как $\sigma \cdot B_o$, т. е. в долях от внешнего поля, а σ — константа экранирования. Тогда уравнение (2.6), т.е. условие наблюдения резонанса запишется как:

$$\nu_o = \gamma/2\pi \cdot B_{эф} = \gamma/2\pi \cdot (1- \sigma) \cdot B_o. \qquad (2.8)$$

Теперь, чтобы наблюдать резонанс при $\nu = \nu_o = const$ (достичь B_o на ядре) необходимо несколько увеличить внешнее поле B_o, при котором наблюдался резонанс в отсутствие электронной оболочки. Это увеличение (ΔB) и есть абсолютный химический сдвиг, выраженный в единицах магнитной индукции, или напряженности поля. Таким образом, абсо-

лютным химическим сдвигом называют смещение сигнала ЯМР из-за электронного окружения ядер.

Константа экранирования σ зависит не только от электронов данного атома σ_A, но и от электронов соседних атомов и связей σ_M и межмолекулярного взаимодействия σ^*, т.е.

$$\sigma = \sigma_A + \sigma_M + \sigma^*. \qquad (2.9)$$

Поэтому ядра одних и тех же атомов в зависимости от того, в состав каких молекул они входят и в какой среде проводятся измерения, резонируют при разных по величине внешних полях.

Рассмотрим поведение протонов, которые находятся в составе молекул двух соединений ацетона и тетраметилсилана (ТМС), если их поместить во внешнее магнитное поле. Поскольку протоны имеют одинаковые магнитные свойства, их резонанс должен наблюдаться при одном и том же поле $B_{Эф}$. Однако, внешнее поле, приложенное к образцам этих соединений, будет различным, поскольку $(1 - \sigma_{ац})$ для ацетона будет отличаться от $(1 - \sigma_{тмс})$ для тетраметилсилана из-за разного электронного окружения протонов в них (рис. 2.3).

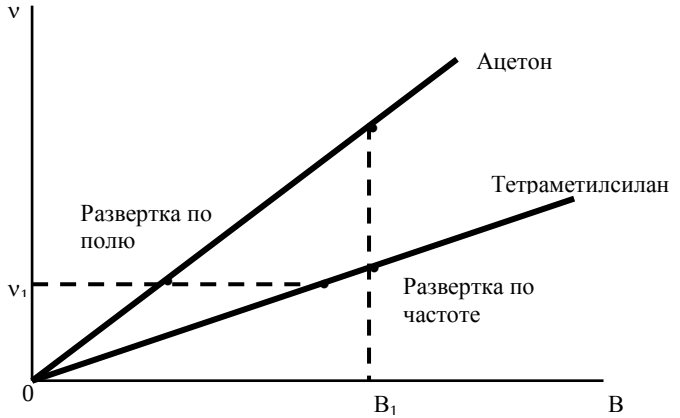


Рис. 2.3. Зависимость резонансной частоты от внешнего поля для ацетона и тетраметилсилана (ТМС)

На рис. 2.3 показаны условия резонанса для двух этих образцов при развертке «по полю» и «по частоте». Прямые отражают зависимости,

представленные в уравнении (2.8), т.е. химические сдвиги (ХС), а разные углы наклона двух прямых соответствуют разным константам экранирования протонов в ацетоне и ТМС, точнее разным величинам $(1 - \sigma)$.

Определить экспериментально величину σ достаточно сложно. Значительно проще провести относительные измерения эталона и образца, а по их разнице найти изменение в константах экранирования, определить **относительный** химический сдвиг. Относительный химический сдвиг — это расстоянием между пиками эталона и образца в спектре ЯМР. Он может быть измерен в герцах или теслах, в зависимости от того, какая развертка использовалась: по полю или по частоте.

Расстояние между пиками ТМС и ацетона в спектре ЯМР при его выражении как $\Delta\nu = \nu_{эт} - \nu_{ац}$ зависит от $\nu_{о,}$ т.е. от условий съемки спектра ЯМР. Аналогичная ситуация имеет место и при развертке «по полю».

Более удобно иметь постоянные значения химического сдвига (ХС), которые не зависят от условий регистрации спектра. Этого можно достичь, если расстояние между пиками измерять в относительных единицах, миллионных долях, т.е. использовать шкалу δ (м.д.). Для большинства химических соединений химические сдвиги в шкале δ лежат в интервале 1–10 м.д..

Таким образом, относительный химический сдвиг δ (смещение сигнала ЯМР образца относительно эталона из-за разного электронного окружения ядер в них) измеряют в миллионных долях (м.д.). Связь химического сдвига с магнитной индукцией поля B, частотой электромагнитного излучения ν и константой экранирования σ для эталона и образца (подстрочные индексы) имеет вид:

$$\delta(\text{мд}) = \{(B_{эт} - B_{об})/B_{о}\}\cdot 10^6 = \{(\nu_{эт} - \nu_{об})/\nu_{о}\}\cdot 10^6 = \\ = (\sigma_{об} - \sigma_{эт})\cdot 10^6. \qquad (2.10)$$

Соотношение (2.10) показывает, что изменение резонансной частоты (или индукции) при переходе от эталона к образцу не зависит от рабочей частоты (или индукции) прибора, если их выражать в относительных величинах (м.д.), т.е. в величинах относительного химического сдвига δ.

В качестве эталона в принципе можно использовать любое соединение с известными параметрами резонанса. Общепризнанным эталоном считается тетраметилсилан. Он наряду с доступностью, химической

устойчивостью и простотой очистки обладает следующими важными для ЯМР качествами:

- все протоны химически эквивалентны и дают один сигнал;
- молекула ТМС содержит много (12) протонов и мольное количество ТМС при использованиях минимально;
- протоны в ТМС сильно экранированы, поэтому протоны большинства других веществ экранированы меньше и их резонанс наблюдается в полях с меньшей индукцией В, т.е. сдвинуты по шкале δ влево от стандарта;
- ТМС можно использовать в качестве как внешнего, так и внутреннего стандарта; внутренний и внешний стандарты различаются условиями съемки: внешний изолирован от исследуемого образца (например, стеклянной стенкой), или измеряется в отдельном опыте, а второй вводится в среду, содержащую исследуемое вещество. Естественно, что без возмущения системы такое возможно только при химической инертности эталона.

По величинам химических сдвигов можно сделать предположение о химической природе вещества, классе к которому оно относится: углеводороды, кислоты, альдегиды, ароматические соединения и т.д.

Большинство функциональных групп содержат протоны, которые имеют химический сдвиг в интервале 0–12. Этот диапазон ХС включат различные классы соединений от нормальных углеводородов (<1,0 м.д.) до кислот (>10 м.д.). Условно этот ряд органических веществ можно записать следующим образом (в сторону увеличения ХС): углеводороды, олефины, спирты, ароматические соединения, альдегиды, кислоты.

Характерно, что значения ХС для каждой группы протонов даются в виде интервала, поскольку химический сдвиг зависит от того, какие значения имеют составляющие σ_M и σ^* в константе экранирования σ в уравнении (2.9). Другими словами, протоны метильной группы будут иметь разные величины ХС по отношению к одному и тому же эталону (ТМС) в зависимости от того, в состав какой молекулы она (CH_3-группа) входит: этана, ацетона, или толуола. В данном случае имеем соответственно $\delta_Э < \delta_А < \delta_Т$.

С другой стороны, все три протона метильной группы являются эквивалентными (одинаковыми) и резонируют при одном и том же внешнем магнитном поле. Они имеют одинаковый ХС и проявляются в спектре ЯМР в виде одного пика. Протоны трех метильных групп, входящих соответственно в состав молекул этана, ацетона и толуола не являются

эквивалентными (неэквивалетные протоны) и, как мы видели, имеют различные химические сдвиги.

Неэквивалентные протоны, или группы неэквивалентных протонов, могут находиться и в составе одной молекулы. Рассмотрим молекулу этилового спирта $CH_3 – CH_2 – OH$, ЯМР-спектр которой приведен на рис. 2.4.

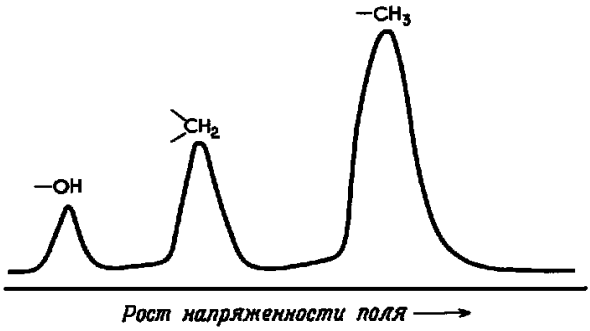


Рис. 2.4. ПМР - спектр этилового спирта низкого разрешения

Качественно, без численных значений величин ХС, спектр протонного магнитного резонанса (ПМР) этилового спирта можно изобразить исходя из принципа взаимного влияния атомов в молекуле (индукционный эффект) и физических основ метода ЯМР. Действительно, молекула содержит электроотрицательный атом кислорода, по отношению к которому протоны метильной, метиленовой и гидроксильной групп занимают различные положения. Поэтому можно ожидать, что:

- в спектре ПМР будут наблюдаться три пика;
- если в качестве эталона использован ТМС, протоны которого сильно экранированы, то химические сдвиги (расстояние до сигнала эталона) для протонов метильной - $\delta(CH_3)$, метиленовой - $\delta(CH_2)$ и гидроксильной - $\delta(OH)$ групп будут соотноситься как:
- $\delta(CH_3) < \delta(CH_2) < \delta(OH)$, другими словами, всех ближе к эталону будет сигнал от протонов метильной группы.

Сигналы от трех групп протонов будут отличаться по интенсивности в соответствии с различным содержанием протонов (резонирующих ядер) в группах; отношение интенсивностей составит 3 : 2 : 1.

Таким образом, теоретическая оценка основных параметров ПМР – спектра низкого разрешения (без спин-спинового расщепления) полностью соответствует экспериментальным данным, представленным на рис. 2.4.

Следует помнить, что химический сдвиг зависит от многих параметров молекулярной системы, таких как:

— электронное влияние заместителей;
— молекулярные магнитные поля за счет удаленных связей;
— молекулярные электрические поля за счет постоянных диполей;
— межмолекулярные взаимодействия.

Кроме этого, ХС зависит от внешних воздействий:

— температуры;
— природы растворителя;
— присутствия в растворе парамагнитных ионов.

Указанные эффекты являются причиной возможного расхождения данных по спектрам ЯМР, полученных разными авторами. Они обычно рассматриваются при исследованиях спектров и их интерпретации в работах специалистов. Мы ограничились лишь перечислением этих эффектов.

2.3.2. Спин-спиновое расщепление. В спектрах протонного магнитного резонанса (ПМР) высокого разрешения кроме разделения пиков протонов с разными химическими сдвигами наблюдается дополнительное расщепление пиков, вызванное спин-спиновым взаимодействием ядер. Этот эффект усложняет спектр, но и значительно увеличивает его информативность.

Рассмотрим каким образом проявляется спин-спиновое взаимодействие на примере ПМР-спектра 1,1′,2-трихлорэтана: $Cl_2HC–CH_2Cl$. В спектре низкого разрешения имеется два пика за счет разницы в химических сдвигах протонов в группах $–CClH_2$ и $–CCl_2H$. Протон, связанный с атомом углерода, содержащим два электроотрицательных атома хлора, экранирован меньше, и его сигнал будет наблюдаться в поле с меньшей индукцией (дальше от ТМС), чем сигнал для протонов H′ и H″, имеющих одинаковое химическое окружение и один и тот же химический сдвиг (ближе к ТМС).

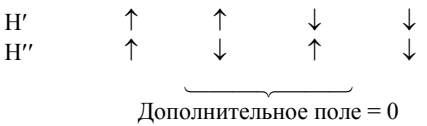
Теперь учтем влияние магнитного поля протона H группы $–CHCl_2$ на внешнее поле, которое создается в месте расположения ядер H′ и H″.

Это влияние может происходить как через пространство (прямое взаимодействие), так и через химические связи (непрямое взаимодействие). В жидкостях и газах прямое взаимодействие наблюдать нельзя, поскольку из-за интенсивного хаотичного движения молекул составляющие прямого взаимодействия взаимно уничтожаются. В твердых телах прямое спин-спиновое взаимодействие может приводить к такому уширению линий, что химический сдвиг вообще не удается определить.

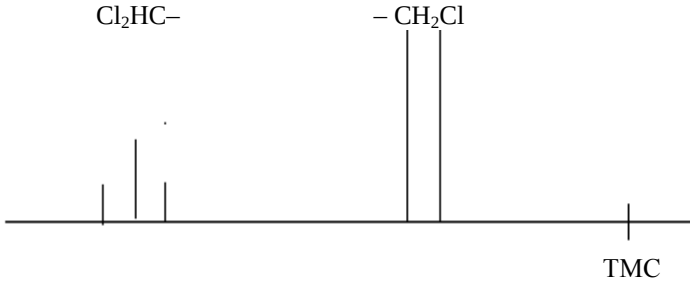
Протон H (группа $–CHCl_2$) во внешнем поле принимает две разрешенные ориентации с магнитным квантовым числом $m_I = +1/2$ и $m_I = –1/2$, или, более просто, «по полю» и «против поля». Тогда в месте расположения протонов H′ (то же H″) внешнее поле может усиливаться ($+ \Delta B$), или ослабляться ($–\Delta B$) за счет дополнительного магнитного поля протона H. Как изменяется внешнее поле (усиление, ослабление) учитывается знаком, а на сколько, величиной константы спин-спинового взаимодействия J.

Для протона H′ (то же H″) должен наблюдаться резонанс при поле $B_o+\Delta B$ и поле $B_o–\Delta B$, поскольку половина протонов H ориентирована в одном, а другая половина в противоположном направлении по отношению к внешнему полю. Таким образом, сигнал от протона H′ (то же H″) распадается на дублет с расстоянием между пиками равным константе спин-спинового взаимодействия (ССВ). Уточним еще раз, что единичный сигнал от эквивалентных протонов H′ и H″, имеющих одинаковый химический сдвиг, распадается на одинаковые дублеты с одной и той же константой J и поэтому неразличимы (наблюдаем один дублет).

Рассмотрим теперь влияние магнитных полей двух протонов H′ и H″ на внешнее поле в месте расположения протона H. Ядра H′ и H″ независимо друг от друга могут ориентироваться параллельно или антипараллельно внешнему полю. Поскольку вероятности ориентации протонов практически одинаковы, то можно считать, что два протона имеют три возможных состояния: состояние с одинаковой ориентацией протонов «по полю» ($\Sigma m_I = +½ + (+½) = +1$), состояние с одинаковой ориентацией протонов “против поля” ($\Sigma m_I = –½ +(–½) = –1$) и состояние, когда протоны имеют противоположные ориентации ($\Sigma m_I = ½ + +(– ½) = 0$ и $\Sigma m_I = –½ + ½ = 0$).



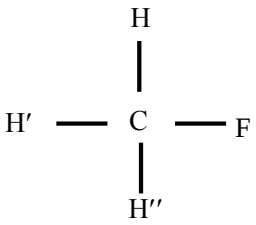
Два состояния с противоположной ориентацией спинов не меняют внешнего магнитного поля, а два других или усиливают, или ослабляют его. Тогда сигнал от протона Н должен расщепляться на три пика (триплет). Причем, поскольку состояние с противоположными спинами протонов Н′ и Н″ вдвое более вероятны, чем другие (с одинаково ориентированными спинами), то сигнал средней линии (внешнее поле не меняется) будет иметь вдвое большую интенсивность, чем крайние:



Расстояние между двумя пиками в триплете и дублете называют константой спин-спинового взаимодействия. Поскольку взаимодействие всегда бывает двухсторонним, то величина константы J в обоих мультиплетах одинаковы.

Наконец протон Н″ инициирует дополнительное поле в месте нахождения протона Н′. Такое взаимодействие, однако, нельзя наблюдать, так как оба ядра имеют одинаковый химический сдвиг.

Поясним это заключение. Представим себе поглощение кванта при резонансе как быструю переориентацию протона, при которой дополнительное поле усредняется. Поэтому у ядра Н′ дополнительного поля от протона Н″ не наблюдается. То же самое можно сказать в отношении ядра Н″, т.к. они резонируют одновременно. Таким образом, взаимного расщепления сигнала двух эквивалентных протонов группы CH_2 (расщепление «друг на друге») не наблюдается. Рассмотрим еще один пример, молекулу монофторметана CH_3F.



В спектре ЯМР низкого разрешения будут наблюдаться два пика: пик ядер атомов ^{19}F

(I = ½) и пик трех эквивалентных протонов (^{1}H). Эти пики достаточно далеко разнесены друг от друга, поскольку ядра атомов фтора и водорода отличаются и электронным окружением и гиромагнитными отношениями ядер (γ).

В спектре ЯМР высокого разрешения можно наблюдать два мультиплета: дублет (для протонов) и квартет (для фтора), рис. 2.5.

Рис. 2.5. Спектр протонного магнитного резонанса монофторметана

Причина расщепления каждого из пиков в мультиплеты – спин-спиновое взаимодействие. Протоны H, H′, H″ метильной группы эквивалентны и имеют одинаковые химические сдвиги. В месте их расположения внешнее магнитное поле может быть или увеличено, или ослаблено за счет поля, индуцированного ядром атома фтора (спин ½).

Поэтому для протонов мы наблюдаем дублет (рис. 2.5).

Теперь о влиянии протонов на магнитное поле в месте расположения ядер атома фтора. Эквивалентные протоны независимо друг от друга могут принимать параллельную или антипараллельную ориентацию относительно внешнего магнитного поля. При суммировании составляющих спина по направлению z (поле ↑B) получим четыре различных значения Σm_I (рис.2.6).

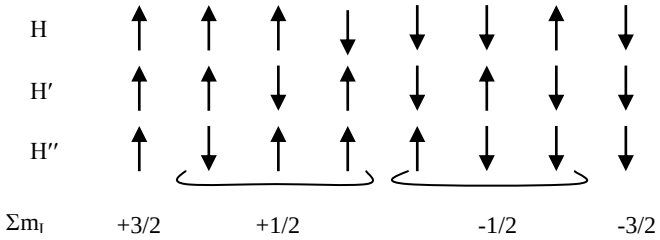


Рис. 2.6. Ориентация спинов протонов метильной группы

Как видно из рис. 2.6. в месте расположения ядра фтора возникают четыре разных (по величине и направлению) дополнительных магнитных поля Σm_I, которые изменяют величину внешнего поля. Поэтому в мультиплете для фтора присутствуют четыре пика. Отметим, что ситуации с $\Sigma m = +3/2$ и ситуация с $\Sigma m_I = -3/2$ встречаются по одному разу, а ситуации с $\Sigma m_I = +1/2$ и с $\Sigma m_I = -1/2$ встречаются по три раза, что соответствует соотношению интенсивностей для пиков в квартете 1 : 3 : 3 : 1. Константы взаимодействия $J_{FH} = J_{HF}$ обозначены индексами взаимодействующих атомов. В предыдущем примере константу спин-спинового взаимодействия в спектре ПМР следовало обозначить как J_{HH}.

Рассмотрим протон-протонное взаимодействие, которое осуществляется за счет поляризации химической связи.

Различают константы непосредственного (прямого) взаимодействия ^1J (например, в случае взаимодействие ядер атомов водорода и углерода: ^{13}C-^1H), геминальные константы $^2J(^1H$-^{12}C-$^1H)$, вицинальные константы $^3J(^1H$-^{12}C-^{12}C-$^1H)$ и константы дальнего (более 3-х связей) взаимодействия. Эти константы различаются по количеству связей между взаимодействующими ядрами.

Константы прямого взаимодействия **имеют значения до сотен и даже тысяч Гц в зависимости от магнитных свойств взаимодействующих ядер и характера химической связи между ними.**

Геминальные константы для протонов имеют значения 0–20 Гц, они зависят от диэдрального угла; гибридизации углеродного, или гетероатома; природы заместителей.

Вицинальные константы для протонов имеют значения 0–15 Гц, они зависят от гибридизации участвующих в связи электронов; гиперконъюгации; электроотрицательности соседних атомов; ориентации β-заместителей в циклически углеводородах.

Такие зависимости приведены в справочной литературе и позволяют исследовать структуру молекул.

Константы дальнего взаимодействия (через 4 и более связей) имеют значения 0.1–2.0 Гц для нормальных углеводородов и 1–10 Гц для молекул с сопряженными связями и ароматических систем. Таким образом, дальнее взаимодействие, за исключением конъюгированных систем незначительно, им обычно пренебрегают.

Свойства константы непрямого спин-спинового взаимодействия J:

1. Константа взаимодействия J, в отличие от химического сдвига, не зависит он рабочей частоты спектрометра ν_o (или магнитной индукции внешнего поля B_0).

2. Константу взаимодействия J ядер с одинаковым химическим сдвигом нельзя наблюдать непосредственно, но ее можно рассчитать.

Пусть имеем молекулу R-CH_2-R . Заменим один из атомов водорода на дейтерий и получим другую молекулу R-CHD-R. Электронная конфигурация молекулы при этом практически не изменится, но взаимодействие между протоном и дейтроном уже можно измерить.

Константа взаимодействия пропорциональна гиромагнитным отношениям ядер, поэтому $J_{HD} = A\,\gamma_H\,\gamma_D$, $J_{HH} = A\,\gamma_H\,\gamma_H$, $J_{HH} / J_{HD} = \gamma_H / \gamma_D = 6.55$, и, следовательно, ненаблюдаемая непосредственно константа спин-спинового взаимодействия эквивалентных протонов метиленовой группы имеет величину в 6.55 раз большую, чем константа взаимодействия H-D в дейтерированном соединении.

3. Абсолютная величина константы тем больше, чем меньше связей, разделяющих взаимодействующие ядра (чем они ближе расположены);

4. Константа взаимодействия J зависит от свойств связей (кратность, полярность) и геометрии молекулы.

Рассмотренные примеры мультиплетов (дублет, триплет. квартет) и соотношения интенсивностей пиков в них (1 : 1 ; 1 : 2 : 1 ; 1 : 3 : 3 : 1) можно распространить на большее количество пиков (число расщеплений), пользуясь простым соотошением : N (количество пиков в мультиплете) = $2nI + 1$, где n — количество эквивалентных ядер, на которых происходит расщепление, а I — спин расщепляюшего ядра (N=$2nI$+1). Проверим предложенное соотношение на примере расщепления сигнала ЯМР на протонах метильной группы CH_3 и метиленовой группы CH_2. Для ПМР, как уже видели, это (2·3·½ + 1) — квартет и (2·2·½ + 1) — триплет. Соотношение интенсивностей при расщеплении на группе эквивалентных протонов легко определить из так называемого треугольника Паскаля:

Синглет	1
Дублет	1 : 1
Триплет	1 : 2 : 1
Квартет	1 : 3 : 3 : 1
Квинтет	1 : 4 : 6 : 4 : 1
	и так далее.

Рассмотрим случай расщепления сигнала ПМР на двух группах эквивалентных (в каждой группе) протонов. Возьмем две молекулы (а и в) строения CH_2F—CH_2—CH_2F (а) и CH_2F—CH_2—CH_2I (в). В структуре

(в) различные по электроотрицательности заместители F и I приводят к разным химическим сдвигам метиленовых протонов левой и правой групп, т.е. делают протоны этих групп неэквивалентными. Расщепление протонов центральной метиленовой (>CH_2) группы происходит на двух группах неэквивалентных протонов. Число пиков, которые дает эта группа при спин-спиновом взаимодействии с «двумя» соседями определяется формулой $N = (2n_1I + 1)(2n_2I + 1)$, где n_1 и n_2 — число протонов в первой и второй крайних расщепляющих группах протонов. Таким образом, получаем количество пиков в мультиплете центральной метиленовой группы $N = (2\cdot2\cdot1/2+1)\cdot(2\cdot2\cdot1/2+1) = 9$ для структуры (в) и $N = (2\cdot4\cdot1/2+1) = 5$ для структуры (а), поскольку в этой структуре протоны крайних групп эквивалентны, т.е. имеется 4 эквивалентных протона, на которых и происходит расщепление. Если рассматривать расщепление только на протонах (I = ½), то выражение для числа линий в мультиплете будет: $N = (n_1 + 1)(n_2 + 1)$. Если количество групп протонов будет больше, то возрастет соответственно и количество сомножителей в выражении для *N*.

2.3.3. Интегральные сигналы в ЯМР-спектрах. Площадь под кривой резонансного пика ЯМР всегда пропорциональна количеству ядер, участвующих в резонансе.

Интегрирование осуществляется аппаратурно в самом спектрометре и прибор выдает наряду с дифференциальным (обычным) спектром и интегральную кривую. Такие спектры полезны, так как позволяют получить следующую информацию.

1. Провести количественный элементный анализ образца на содержание магнитных ядер: ^{1}H, ^{19}F, ^{14}N, ^{31}P и др.
2. Определить количество эквивалентных ядер в молекуле; в частности, соотношение различных фрагментов в сополимерах.
3. Провести количественный изотопный анализ.
4. Осуществить количественный анализ простых и равновесных смесей (например, кето-енольное равновесие), поскольку в процессе съемки равновесие не нарушается.
5. Определить оптическую чистоту (энантиомерность) – из различия сигналов энантиомеров в хиральных растворителях.

2.4. Анализ ЯМР-спектров высокого разрешения

Прямая задача любого метода спектроскопии — получение спектральных характеристик. В нашем случае ограничимся двумя основными параметрами спектра ЯМР: химическим сдвигом и константой непрямого спин-спинового взаимодействия.

Для этого, прежде всего, введем понятие спиновой системы. Спиновой системой называют систему из двух или более ядер, между которыми осуществляется спин-спиновое взаимодействие.

Ядра в системе обозначаются *заглавными* латинскими буквами A, B, C, … X, Y.. . Ядра одного типа, имеющие одинаковые химические сдвиги, называются эквивалентными и обозначаются одинаковыми буквами A_2 или X_3.

Вид спектра сильно зависит от того, насколько велика разница в химических сдвигах двух групп ядер A и B по сравнению с константой ССВ. Для сопоставления этих величин и ХС и константу ССВ выразим в единицах частоты - Гц.

Если для двух групп ядер разница в химических сдвигах (ХС) близка (или меньше) константе спин-спиновой связи (ССВ) ($\Delta\nu \leq J$), то такие группы обозначаются соседними буквами алфавита: AB; ABC; AB_2 и т.д. Если же разница в химических сдвигах велика по сравнению с константой спин-спинового взаимодействия ($\Delta\nu >> J$), то пользуются буквами, находящимися на большом расстоянии друг от друга: AX; AMX; AX_2.

Спектры первого порядка

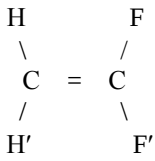
Спектры первого порядка должны удовлетворять требованию:

$$\nu_i - \nu_j / J_{ij} > 6. \qquad (2.11)$$

Они имеют вид реальных спектров и достаточно легко интерпретируются.

Кроме того, каждое ядро из одной группы химически эквивалентных ядер одинаково взаимодействует с каждым ядром из другой группы эквивалентных ядер (I_{ij} = const). Например в HH'─C─FF' оба протона химически эквивалентны, т.е. $\nu_H(xc) = \nu_{H'}(xc)$, а также магнитно- эквивалентны, т.е. $J_{HF} = J_{H'F}$. Кроме того, химические сдвиги ядер ^1H и ^{19}F сильно различаются из-за большой разницы в гиромагнитных отношениях (γ) и по количеству экранирующих электронов. Эта система (CH_2F_2) относится к A_2X_2 — системам.

Другой пример, молекула 2,2′- дифторэтилена.



В этом случае протоны химически эквивалентны и имеют одинаковые химические сдвиги ($\nu_H = \nu_{H'}$), но они магнитно-неэквивалентны ($J_{HF} \neq J_{H'F'}$). Константа J_{HF} ($J_{H'F'}$) отражает взаимодействие ядер, находящихся в цис-положении, а константа $J_{H'F}$ ($J_{HF'}$) взаимодействие ядер в транс-положении. Магнитно-неэквивалентные ядра помечают штрихом. Такой спектр относится к системам AA′XX′ и его нельзя рассматривать как спектр первого порядка.

В спектре первого порядка наблюдаются отдельные мультиплеты, причем линии каждого мультиплета находятся на одинаковом расстоянии друг от друга. Соотношение линий в мультиплете находят из треугольника Паскаля.

Каждый мультиплет представляет отдельное ядро, или группу эквивалентных ядер. Расстояние между линиями в мультиплете (J_{AX}) должно проявиться еще в одном мультиплете, поскольку спин-спиновое взаимодействие двухсторонне ($J_{AX} = J_{XA}$).

После идентификации взаимосвязанных мультиплетов определяют их химические сдвиги. Расстояние от центра мультиплета до сигнала эталона (ТМС) и есть химический сдвиг ядра, или группы ядер, которые дают этот мультиплет. Имеем в виду, что для спектров первого порядка расстояние между центрами мультиплетов ($\nu_I - \nu_j$) должно быть минимум в 6 раз больше, чем расстояние между пиками в мультиплете (J_{ij}). Число пиков в мультиплете *N* определяется количеством эквивалентных ядер, которые содержатся в расщепляющей (а не дающий данный мультиплет) группе, по формуле: $N = 2nI + 1$.

Например, спектр ПМР нитроэтана $CH_3CH_2NO_2$ на рис. 2.7 (в виде штрих диаграммы) аналогичен спектру, представленному на рис. 2.5.

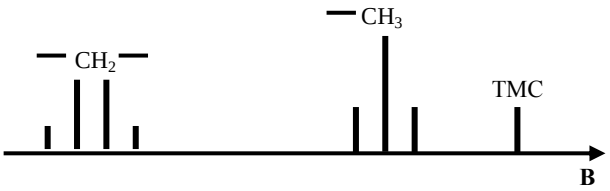


Рис. 2.7. ПМР-спектр нитрометана высокого разрешения

Два мультиплета свидетельствуют о двух группах эквивалентных протонов. Суммарная (интегральная) интенсивность триплета (CH_3-группа) и квартета (CH_2-группа) относятся как 3 : 2, как и числа протонов, содержащихся в этих группах. Триплет метильной группы возникает за счет расщепления ее сигнала на протонах группы CH_2. Квартет метиленовой группы возникает за счет расщепления ее сигнала на протонах группы CH_3, причем константы спин-спиновой связи протонов в мультиплетах одинакова. И последний вывод, который можно сделать при анализе спектра ПМР нитроэтана: сигнал (мультиплет) метильной группы расположен правее, т.е. ближе к ТМС, чем сигнал метиленовой группы. Этот вывод очевиден, поскольку протоны группы CH_2 расположены близко по отношению к электроотрицательной нитрогруппе и менее экранированы по сравнению с протонами группы CH_3. Из рис. 2.7. видно также, что разница в химических сдвигах метильной и метиленовой групп значительно больше константы спин-спинового расщепления. Так и должно быть в спектрах первого порядка. Расшифровка таких спектров не представляет особого труда.

Спектры, в которых различие в химических сдвигах близки к константам спин-спинового взаимодействия $\Delta\nu \leq J_{ij}$ относятся к спектрам высшего порядка. Их расшифровка достаточно сложна и осуществляется с использованием специально разработанного математического аппарата. Такие спектры здесь не рассматриваются.

2.5. Спектроскопия ЯМР на других ядрах

По мере развития метода и совершенствования ЯМР-спектрометров резонанс на других магнитных ядрах приобретает все большее значение. Считается, что ^{19}F-ЯМР спектроскопия является наиболее интенсивно разрабатываемой областью (после ПМР) ЯМР высокого разрешения. По химическим сдвигам фтора можно обнаружить самые незначительные различия в химическом окружении ядер.

Интервалы химических сдвигов фтора по величине более чем на порядок выше, чем обычно наблюдаемые ХС для протонов. Например, расстояние между сигналами F_2 и F^- (водный) составляет 542 м.д. (интервал ХС протонов порядка 10–12 м.д.). В качестве стандарта используют обычно $CFCl_3$.

^{31}P – ЯМР-спектроскопия. Чувствительность метода ЯМР на ядрах фосфора заметно меньше (~7%), чем на протонах, поэтому приходится работать с образцами больших концентраций. В качестве стандарта используют 85% водный раствор H_3PO_4.

^{13}C – ЯМР-спектроскопия. ЯМР-спектроскопия на ядрах ^{13}C обладает минимальной чувствительностью по двум причинам: малое содержание изотопа в природной смеси (1.1%) и малая чувствительность резонанса к ядрам ^{13}C. Поэтому применяют варианты ЯМР, например, импульсную спектроскопию с накопителем, двойной резонанс, и др.

Область применения ЯМР спектроскопии на C^{13} весьма широка. Например, если спектры ПМР нерастворимых каучуков вообще нельзя получить из-за прямого спин-спинового взаимодействия в них, то благодаря малому содержанию ^{13}C получаются хорошо разрешенные спектры каучуков.

Химические сдвиги ^{13}C очень чувствительны к электронной конфигурации атома углерода, степени гибридизации АО. Это так называемые ХС за счет пространственных затруднений: если протон, или его заместитель, вступает во взаимодействие с другой (соседней) группой, то электронная плотность вокруг атома углерода повышается, сигнал смещается в сильное поле. Сигнал карбонильной группы смещается в сторону сильного поля на 10-13 м.д., когда эта группа находится в сопряжении с заместителями. В качестве внутреннего эталона используют сероуглерод. ХС (δ) имеет положительный знак, если сигнал наблюдается в более слабом поле, чем для CS_2.

В протонных спектрах часто обнаруживают слабые по интенсивности (из-за малой концентрации изотопа ^{13}C) мультиплеты, так называемые сателлиты. Константы взаимодействия ^{13}C – ^{1}H пропорциональны s -характеру АО углеродного атома.

^{14}N – ЯМР спектроскопия. Ядра ^{14}N, имея спин I=1, обладают еще и квадрупольным электрическим моментом, что усложняет спектр.

Химический сдвиг ^{14}N атомов азота можно определить из ПМР- спектров с помощью гетероядерного двойного резонанса. Меняя частоту дополнительного радиочастотного поля, регистрируют ту его частоту, которая приводит к исчезновению тонкой структуры сигнала NH-протонов. Она и является резонансной частотой ядер азот-14. В качестве внутреннего стандарта используют нитрат-ионы для водных растворов и нитрометан — для органических соединений. Значения химических сдвигов сопоставляются по соотношению: $\delta (CH_3 NO_2) = \delta (NO_3^-) + 3$ м.д.

Константы взаимодействия $^{14}N–^{1}H$ наблюдаются только при симметричном расположении заместителей у атома азота. Во всех других случаях квадрупольное уширение линий очень велико и взаимодействие не наблюдается.

В заключение проведем теоретический анализ полного ЯМР-спектра, который должен получиться при наблюдении аммиака (NH_3).

Спектр высокого разрешения относится к спектрам первого порядка: сигналы от ядер азота и водорода находятся в разных участках шкалы химических сдвигов, поскольку ядра этих атомов имеют различные гиромагнитные отношения и экранированы по-разному. Три протона являются эквивалентными и дают сигнал в виде триплета при расщеплении на ядре атома азота ($I_N = 1$) одинаковой интенсивности (1:1:1) с константой взаимодействия (J_{HN}). Сигнал от ядра атома азота — квартет с константой взаимодействия $J_{NH} = J_{HN}$ с соотношением интенсивностей 1 : 3 : 3 : 1, поскольку расщепление сигнала ЯМР-азота происходит на трех эквивалентных протонах. Можно назвать этот спектр дублетом с разной мультиплетностью сигналов. Если говорить о ЯМР-спектре низкого разрешения, без ССВ, то это простой дублет для ядер азота и водорода.

2.6. Динамические процессы

2.6.1. Влияние динамических процессов на химические сдвиги. Рассмотрим случай, когда протон произвольно изменяет одно свое положение на другое за время съемки спектра ПМР. Такое изменение может происходить при обменных процессах, процессах перегруппировки, или вращении групп.

Для упрощения предположим, что имеется только два энергетически равноценных положения, или состояния, между которыми происходит обмен. Обозначим их А—Н-----В и А-----Н—В. Если обмен идет медленно и протон подолгу находится то у атома А, то у атома В, а съемка спектра осуществляется быстро, то мы как бы имеем смесь, состоящую из равного количества молекул А—Н и молекул В—Н. Поскольку два зафиксированных нами положения будут различаться электронным окружением протона (например, если атомы А и В различны по электроотрицательности), то в спектре протонного резонанса мы зафиксируем два пика с ν_{AH} и $\nu_{BH,}$ если ХС измерять в единицах частоты ν.

Второй крайний случай, если обмен идет быстро и в процессе съемки спектра протон много раз изменит свое положение. Тогда мы будем наблюдать усредненное его положение (усредненное электронное окружение) и, как следствие, один пик в спектре ПМР. При этом положение этого пика будет по середине предыдущего дублета с ХС $\nu_{АНВ} = (\nu_{АН} - \nu_{ВН}) / 2$. Промежуточный по скорости обмен дает промежуточную картину.

Рассмотренная модель изменения спектра ПМР при различных скоростях химического обмена протонами формально соответствует изменению спектра ПМР дейтерированного (D_{11}, т.е. 11атомов водорода замещены на атомы дейтерия) циклогексана при различных температурах. На рис. 2.8. представлены экспериментальные данные, соответствующие инверсионному переходу. Действительно, единственный протон в молекуле циклогексана — D_{11} может занимать два положения экваториальное и аксиальное, которые отличаются электронным окружением и дают сигналы с разным химическим сдвигом. При комнатной температуре скорость конверсии «кресло – кресло» очень велика и наблюдается лишь простой синглет, соответствующий усредненному положению протона (верхняя кривая). Уменьшение скорости перехода до состояния «отсутствия обмена» приводит к дублету (нижняя кривая), который соответствует сигналам двух протонов с различными химическими сдвигами. Уменьшение скорости перехода в случае с циклогексаном происходит при понижении температуры.

Условие для слияния двух линий при обмене протонами в рассмотренном случае запишется:

$$K_A = \pi \cdot \Delta\nu / \sqrt{2}\ , \qquad (2.12)$$

где K_A — константа скорости обмена протонами; $\Delta\nu = (\nu_{A\text{-}H} - \nu_{B\text{-}H})$ — разность в химических сдвигах протона для разных положений протона в структурах при отсутствии обмена.

Следует иметь в виду, что классификация процессов на «медленные» и «быстрые» сделана с позиций метода ЯМР (его временного разрешения), т.е. можно ли с помощью данного метода наблюдать различные положения протона в шкале времени ЯМР. Эти различные положения протонов (если их нельзя наблюдать методом ЯМР, по нашему определению, это быстрый обмен) можно наблюдать с помощью других методов, например ИК- , или УФ-спектроскопии.

Слияние пиков при быстром обмене следует из известного соотношения неопределенностей Гейзенберга $\Delta E \cdot \Delta t \approx h/2\pi$, которое можно прокомментировать для нашего случая следующим образом: если время пребывания протона в каком-либо положении в среднем меньше времени, необходимого для измерения, то наблюдается лишь усредненный сигнал.

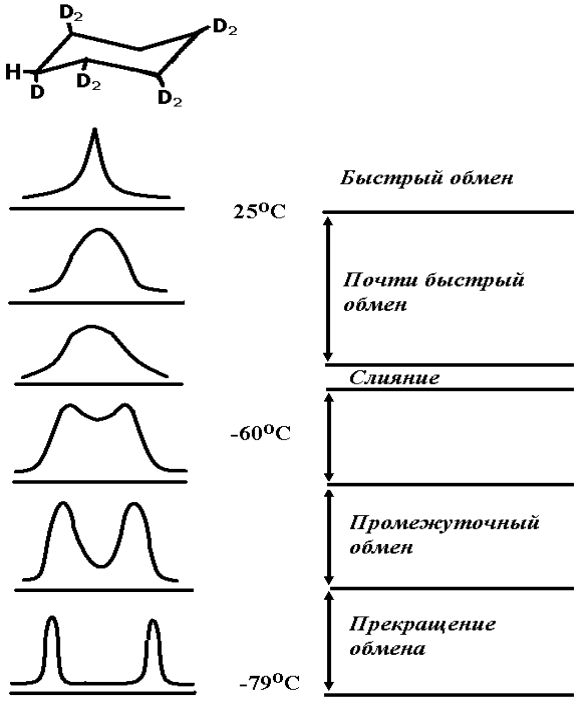


Рис. 2.8. Молекула циклогексана — D_{11} , изменение его ПМР-спектра с температурой

Положение усредненного (произошло слияние) пика по середине двух исходных справедливо только для случая, когда время пребывания протона в обоих состояниях одинаково $\iota_A = \iota_B$. Если же оно различно ($\tau_A \neq \tau_B$), тогда химический сдвиг усредненного сигнала определяют как средневзвешенное значение химических сдвигов для двух состояний с учетом их заселенностей:

$$\nu_{A\cdots H\cdots B} = p_A \nu_{A—H} + p_B \nu_{H—B}, \quad (2.13)$$

где $\nu_{A\text{----}H\text{----}B}$ — химический сдвиг усредненного сигнала, p_A и p_B заселенность соответственно А—Н----В и А----Н—В состояний.

Заселенность определяется временем жизни состояний τ из соотношения:

$$p_A = \tau_A / \tau_A + \tau_B \text{ и } p_B = \tau_B / \tau_A + \tau_B \quad (2.14)$$

и соответствует концентрациям этих состояний.

Наряду с рассмотренным условием слияния сигналов существует еще ряд дополнительных уравнений, с помощью которых можно определить константу скорости (k). Эти уравнения позволяют определить ряд значений константы для промежуточных по скорости процессов обмена. Для медленных процессов справедлива формула:

$$k = \pi [1/2 (\Delta\nu)^2 - (\Delta\nu')^2]^{1/2}, \quad (2.15)$$

где $\Delta\nu$ — разность химических сдвигов при бесконечно медленном обмене (максимальная разность), $\Delta\nu'$ — измеренная разность химических сдвигов.

Для быстрых процессов:

$$k = \pi (\Delta\nu)^2 / 2A, \quad (2.16)$$

где А — полуширина (ширина на половине высоты) линии сигнала после слияния в области, где еще существенно уширение сигнала за счет обмена.

Используя приведенные уравнения можно определить константы скорости для различных температур. Последние дают возможность рассчитать энергию активации обменного процесса (E_A) по известному соотношению:

$$\ln k = - E_A / RT + \ln C, \quad (2.17)$$

где R — универсальная газовая постоянная, С — константа, Т — температура в К.

Задачи к теме «Ядерный магнитный резонанс»

1. Какие задачи аналитического и исследовательского плана можно решать методом ЯМР?

2. Приведите примеры магнитных ядер, наблюдаемых в спектрах ЯМР.

3. При каком значении магнитной индукции внешнего поля наблюдается сигнал от протонов в ЯМР-спектрометрах, работающих на частоте 100 и 220 МГц?

4. Попытайтесь привести к общему виду основное уравнение резонанса в методах ЭПР и ЯМР.

5. Используя таблицу свойств ядер, рассчитайте, на каких частотах должен работать ЯМР-спектрометр для обнаружения ядер ^{1}H, ^{2}H, ^{13}C, ^{14}N, ^{19}F , если индукция магнитного поля спектрометра составляет 1Т.

6. Назовите основные параметры спектра ЯМР, которые являются носителями информации, и какой именно.

7. Что такое абсолютный и относительный химический сдвиг? В каких единицах (шкалах) он измеряется и какие между ними соотношения?

8. Что называют разрешающей способностью ЯМР-спектрометра? Зависит ли разрешающая способность от его рабочей частоты?

9. Какова величина отношения заселенностей протонами нижнего N_1 и верхнего N_2 энергетических уровней при магнитной индукции поля 1,25Т а) для комнатной температуры; б) для температуры жидкого азота?

10. Какие механизмы релаксации известны, как они влияют на ширину пика ЯМР?

11. Какими свойствами должны обладать стандартные вещества? Назовите примеры таких веществ.

12. Что такое кольцевые токи? Как они влияют на ХС? Экранирование и дезэкранирование протонов в этилене и бензоле.

13. Что называют внешним и внутренним стандартом? Какие у них преимущества?

14. Известно, что кислотные свойства у протонов в ацетилене выше, чем в этилене, а химический сдвиг в м.д. больше для протонов этилена. Объясните причину.

15. Почему сигнал протонов в ПМР-спектрах бензола дальше на 1,5 м.д. от эталона (слабое поле), чем в спектрах этилена?

16. Химические сдвиги протонов в ацетальдегиде составляют 2,2 и 10,8 м.д. Объясните это различие.

17. Приведите общий вид ЯМР-спектров молекул CH_4 и CO_2, если резонанс осуществляется: а) на протонах, б) на ядрах ^2H, в) на ^{13}C. Изотопный состав молекул рассмотреть последовательно: $^{12}C\ ^1H_4$; $^{13}C\ ^1H_4$, $^{12}C\ ^2H_4$; $^{13}C\ ^2H_4$; и $^{12}C\ ^{16}O_2$, $^{13}C^{17}O_2$, $^{13}C^{16}O_2$, $^{12}C\ ^{17}O_2$. $I(^2H) = 1$; $I(^{17}O) = 5/2$.

18. В спектрах ЯМР наблюдаются ядра атомов ^{19}F и ^{13}C. В чем различия абсолютных химических сдвигов для этих ядер?

19. Привести ЯМР-спектр на ядрах ^{19}F для моно фторбензола, если константы СТВ F–H для о-, м- и п-протонов составляют соответственно 12, 6 и 2 Гц.

20. Химические сдвиги фтора-19 в соединениях CH_3F, HF, CF_4, IF_3 относительно $CFCl_3$ составляют соответственно –278, –203, –70 и +4 в относительных единицах (м.д.). Как объяснить такое различие с позиций распределения электронной плотности в молекулах?

21. Наиболее просты в интерпретации ЯМР-спектры 1-го порядка, для которых разница в ХС ($\Delta\delta$) и константах СТВ (J_{AB}) выражается соотношением $\Delta\delta > 6\ J_{AB}$. Можно ли меняя параметры съемки (ν или B) упростить расшифровку спектра?

22. Привести ожидаемый ЯМР-спектр на ядрах ^{31}P молекул HPF_2, если $J_{PH} > J_{PF}$.

23. Структуры фосфористой (H_3PO_3) и фосфорноватистой (H_3PO_2) кислот легко различить по фосфорному — ^{31}P сигналу (спин ^{31}P = ½). Изобразите структурные формулы молекул этих кислот и общий вид их ЯМР-спектров.

24. При комнатной температуре сигнал CH_3-групп N,N-диметилформамида проявляется в ПМР – спектре в виде двух отдельных пиков с ХС 2,79 и 2,94 м.д., а при 150°С в виде одиночной линии. Изобразите структурную формулу соединения и объясните причину различия спектров.

25. Константа спин-спинового расщепления при взаимодействии ^{13}C и ^1H связана со степенью гибридизации АО углерода простым соотношением $J_{C\text{-}H}$ (Гц) = 500 $\rho_{C\text{-}H}$. В чем причина такой связи ?

26. Используя ПМР-спектры 1-го порядка, которые легко интерпретируются, можно определять молекулярную структуру многих органических соединений. Проведите такие исследования.

— ПМР-спектр соединения с суммарной формулой $C_2H_2Cl_2O$ представляет собой дублет дублетов. Какова структура такой молекулы?
— ПМР-спектр соединения суммарной формулы $C_2H_3Cl_3$ представляет собой дублет и триплет. Определите структуру его молекулы.
— ПМР-спектр соединения (CH_4 S) представляет дублет и квадруплет. Определите структуру молекулы.
— ПМР-спектр соединения ($C_5H_{10}O$) представляет триплет и квадруплет. Какова структура молекулы?

27. Спектр соединения ($C_3H_5ClO_2$) представляет собой дублет, квадруплет и синглет с отношением суммарных интенсивностей мультиплетов 3:1:1 и химическими сдвигами соответственно 1,8; 4,6 и 7,2 м.д. Определите структуру молекулы.

28. Спектр ПМР соединения ($C_4H_8O_3$) представляет триплет, квадруплет и два синглета с отношением интегральных интенсивностей 3:2:2:1. Химические сдвиги мультиплетов составляют 1,1; 3,6; 4,2 и 11,1м.д. Изобразите общий вид такого спектра и определите структуру молекулы.

29. Спектр ПМР соединения ($C_8H_{10}0$) представляет собой триплет, квадруплет и мультиплет с отношением интегральных интенсивностей 3:2:5 и химическими сдвигами 1,3; 4,0 и 7,1. Изобразите вид спектра и определите структуру молекулы.

30. Спектр ЯМР на протонах соединения ($C_3H_5F_3O$) представляет собой два синглета: 4,1 м.д. и 5,1 м.д. Определите структурную формулу молекулы.

31. Спектр ПМР низкого разрешения для соединения ($C_8H_{11}NO$) содержит четыре пика с соотношением интенсивностей 3:2:2:4. В спектре высокого разрешения эти пики представлены четырьмя мультиплетами: триплет (1,3 м.д.), синглет (3.2 м.д.), квадруплет (4,0) и мультиплет (6,5 м.д.). Определить структурную формулу молекулы.

32. Привести общий вид ПМР-спектров в м.д.(качественно) соединений: $C_6H_5CH_2COOCH_3$, C_6H_5- CH_2- C_6H_5, $C_6H_5CH_2OH$, $CH_3CH_2CH_2OH$,

$Cl - (CH_2)_3 - Cl$, $CH_2COOC_2H_5$ | $CH_2COOC_2H_5$

33. Определите строение молекул по по их ПМР-спектрам:

а) C_3H_8S **:** δ = 1,2 м.д. (триплет), δ = 2,05 (синглет), δ = 3,25 м.д. (квадруплет) с соотношением интенсивностей 3:3:2;

б) C_3H_7I **:** δ = 1,9 м.д. (дублет), δ = 4,3 м.д. (мультиплет) с соотношением интенсивностей 6:1;

в) C_6H_{12} **:** δ = 1,42 (синглет);

г) C_5H_{12} **:** δ = 0,82 м.д. (синглет);

д) $C_6H_{10}O_4$ **:** δ = 1,24 м.д. (триплет), δ = 4,4 (квадруплет) с соотношением интенсивностей 3:2.

34. Какой из простейших ароматических углеводородов имеет в спектре ПМР два синглета с соотношением интенсивностей 2:3 (δ_1= = 7,2 м.д. и δ_2 =2,3 м.д.)?

35. Приведите общий вид ПМР-спектров для изомеров нитропропана $C_3H_7NO_2$.

36. Приведите общий вид спектров и соотношения интегральных интенсивностей в них для трех изомеров дихлорпропана $C_3H_6Cl_2$.

37. Определите строение молекулы общей формулы $C_7H_{18}OSi$, если в спектре ПМР наблюдаются два близлежащих синглета в области сильного поля.

38. В спектре ПМР смеси двух веществ ($C_2H_2Br_2$ и $C_2H_2Cl_2$) наблюдаются два синглета, принадлежащих хлор и бром производным, с соотношением интенсивностей 1:2. Каковы возможные структуры компонентов и их мольные концентрации?

39. Какую структурную формулу можно приписать соединению состава C_4H_9ON, если его ПМР-спектр содержит три синглета равной интенсивности?

40. Замещенные моно- ди- и триметилбензолы легко различить по спектрам ПМР. Приведите общий вид этих спектров и объясните каким образом можно это осуществить.

41. ПМР-спектр смеси, содержащей циклогексан, тетраметилсилан, хлороформ и бензол содержит четыре синглета одинаковой интенсивности с химическими сдвигами 0; 1,4; 7,2 и 7,4 м.д. Сделайте отнесение всех сигналов к конкретным веществам и определите количественный состав смеси.

42. При нитровании толуола получен продукт, спектр ПМР которого содержит два синглета с соотношением интенсивностей 2:3. Какова структура его молекулы?

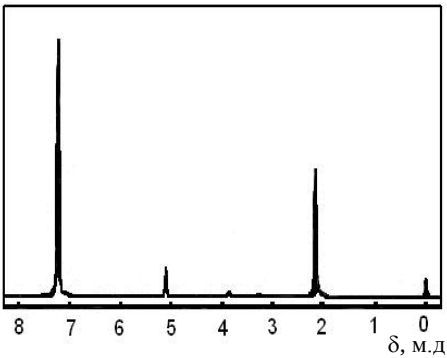
43. Спектр ПМР бензилметилкетона содержит три синглета с химическими сдвигами 2,0; 5,0; и 7,3 м.д. Проведите отнесение сигналов и выразите значения химических сдвигов в Гц для рабочей частоты спектрометра 100МГц.

44. Привести общий вид спектра ЯМР для всех магнитных ядер в молекулах

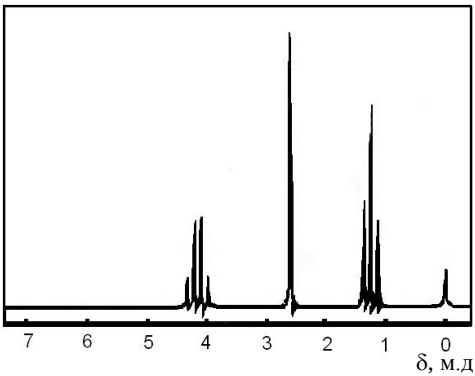
а) CH_2F_2, (I_F=1/2); б) $CH_3 – Cl$, (I_{Cl}=3/2); в) $CH_2 = CD_2$, (I_D=1); г) NH_3, (I_N=1); д) CH_3- $CH_2 – F$, (I_F=1/2).

45. Эталон ТМС должен давать сигнал ЯМР на спектрометре с рабочей частотой 100 МГц в поле $B_0 \sim 2{,}3$ Т. Какое значение поля В должно быть для резонанса того же соединения, в котором все атомы водорода заменены дейтерием? Объясните причину.

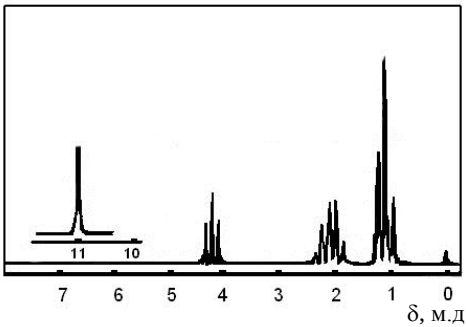
46. Сопоставить спектр ПМР со структурой соединения $(C_6H_5)_2CH$-C(O)-CH_3



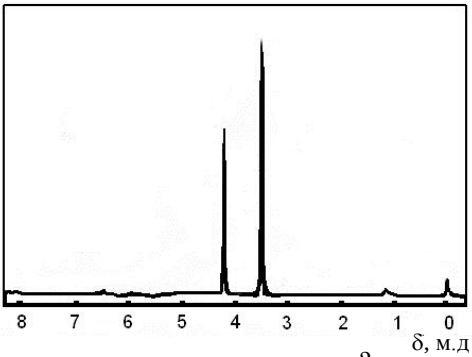
47. Сопоставить спектр ПМР со структурой соединения $C_2H_5OCOCH_2$-CH_2-$COOC_2H_5$



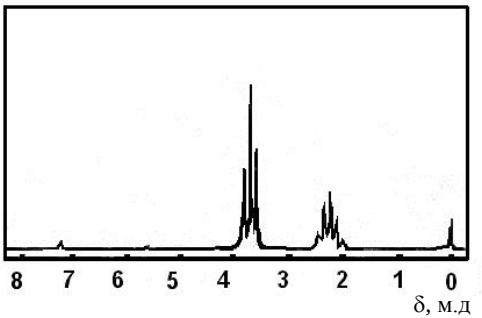
48. Привести спектр одного из изомеров кислоты $C_3H_6BrCOOH$. В соответствии со спектром ПМР.



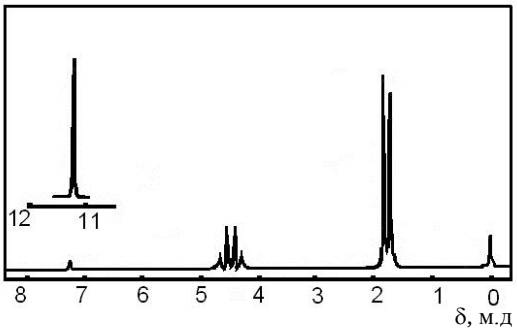
49. По спектру ПМР определить структуру соединения с брутто-формулой C_3H_5NO.



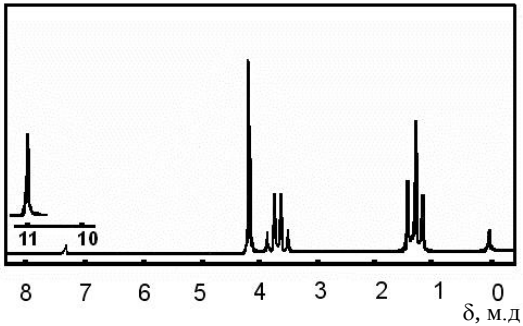
50. Какому из изомеров дихлорпропана принадлежит спектр?



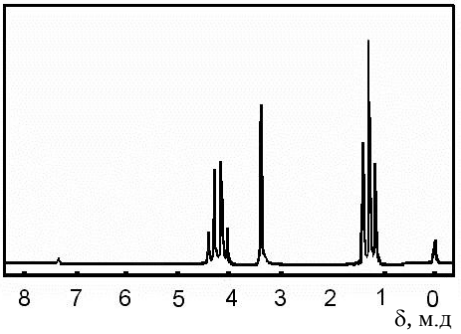
51. По спектру ПМР определить структуру соединения с брутто-формулой $C_3H_5ClO_2$.



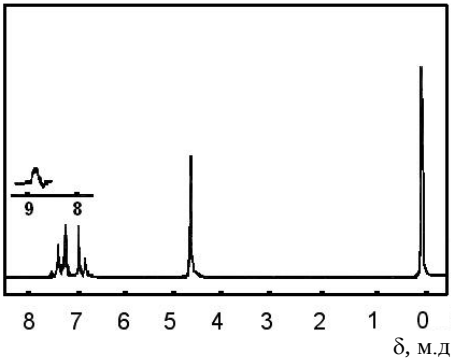
52. По спектру ПМР определить структуру соединения с брутто-формулой $C_4H_8O_3$.



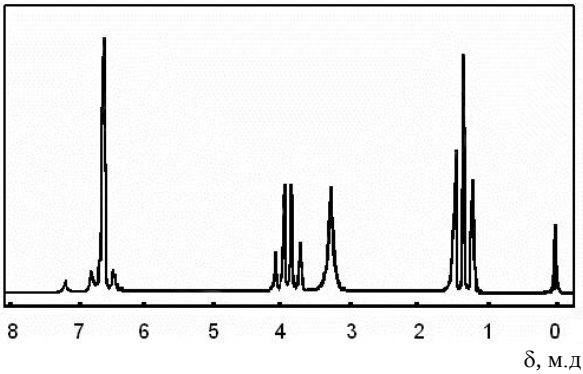
53. По спектру ПМР определить структуру соединения с брутто-формулой $C_7H_{12}O_4$.



54. По спектру ПМР определить структуру соединения с брутто-формулой $C_8H_7ClO_3$.



55. По спектру ПМР определить структуру соединения с брутто-формулой $C_8H_{11}NO$.



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. Резонансные и электрооптические методы. — М.: Высш. школа, 2004. — 683 с.

2. Драго Р. Физические методы исследования в химии. — М.: Мир, 1981. — Т. 1. — 422 с.

3. Эткинс П. Физическая химия. — М.: Мир, 1980. — Т. 2. — 584 с.

4. Сергеев Н.М. Спектроскопия ЯМР: Учеб. пособие. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1981. — 279 с.

5. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. — М.: Мир, 1984. — 478 с.

— ГЛАВА III —

ЯДЕРНЫЙ ГАММА-РЕЗОНАНС (Мессбауэровская спектроскопия)

3.1. Общие сведения

Открытие немецким физиком Р. Мессбауэром эффекта ядерного гамма-резонанса легло в основу нового вида спектроскопии, которая получила название мессбауэровская спектроскопия (МБ-спектроскопия). Сущность ядерного гамма-резонанса (ЯГР) заключается в следующем: γ-кванты, испускаемые ядрами при переходе из возбужденного (метастабильного) состояния, могут поглощаться ядрами того же изотопа, но находящимися в основном состоянии. Таким образом, для осуществления процесса ЯГР необходимо иметь ядерные изомеры, т.е. пару ядер одного и того же изотопа в основном и возбужденном состояниях. Ядерными изомерами, которые используются в МБ-спектроскопии, обладают далеко не все элементы периодической системы, что ограничивает область применения этого физического метода исследования. К ним относятся: ^{57}Fe, ^{129}I, ^{121}Sb и др. Вероятность эффекта Мессбауэра падает с уменьшением порядкового номера элемента и на ядрах легких элементов, таких как O, N или C, эффект не наблюдается. Несмотря на то, что ЯГР является чисто ядерным процессом, с помощью МБ-спектроскопии получают ценную химическую информацию: электронное окружение атомов в твердых телах, степень их окисления, полярность связей и т.д. Уникальная информативность мессбауэровской спектроскопии, простота эксперимента (при наличии γ-радионуклида) и разработанные теоретические основы обусловили широкое применение мессбауэровской спектроскопии в физике и химии твердого тела, ядерной физике, геологии, археологии, аналитической химии. Рассмотрим подробнее физические основы МБ-спектроскопии.

3.2. Физические основы метода

Ядра атомов представляют собой типичные квантово-механические системы, т.е. имеют дискретные энергетические уровни. Снятие возбуждения, переход из возбужденного состояния в основное, может происходить различным образом. Для ЯГР мы будем рассматривать только испускание γ-квантов, как способ перехода ядра в основное состояние. Энергия испускаемого γ-кванта равна разности основного и возбужденного ядерных энергетических уровней $E_\gamma = E_в - E_о$. Очевидно, что поглощение γ-кванта указанной энергии может приводить к переходу ядра из основного в возбужденное состояние $E_о + E_\gamma \rightarrow E_в$. Разные энергетические уровни таких изомерных ядер характеризуются значениями ядерного спина I, который, в свою очередь является результирующим по отношению к спинам составляющих ядро нуклонов.

Ядерный изомер, имеющий возбужденное состояние, считается метастабильным и обозначается индексом (m). Например, $^{107(m)}$Ag, который переходит (распадается) в основное состояние ^{107}Ag с периодом полураспада $T_{1/2} = 6.6$ часа, испуская γ-квант с E_γ=93.1 кэВ.

Определим общий вид спектра γ-квантов, испускаемых изомерными ядрами при переходе из возбужденного состояния в основное. В соответствии с правилом Гейзенберга $\Delta E \cdot \tau \geq \hbar$, где ΔE – неопределенность энергии возбужденного состояния, а τ время его жизни, возбужденный уровень как бы размыт по отношению к какому-то среднему значению $E_\gamma = E_р$, причем величина ΔE тем больше, чем меньше время жизни τ. Для основного состояния $\tau \rightarrow \infty$ и величина $E_р$ может быть определена без погрешности, связанной с квантовой природой микросистемы (ядра). Поэтому спектр испускаемых γ-квантов не является монохроматическим ($E_\gamma \neq$const), а содержит кванты с большей и меньшей, чем $E_р$, энергией.

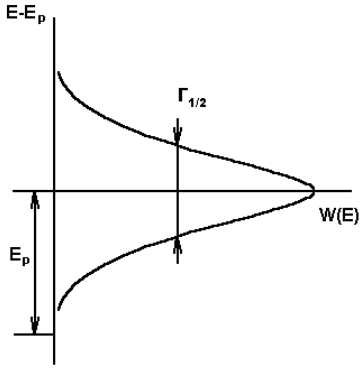


Рис. 3.1. Вид спектра испускания γ-квантов

Вероятность W(E) появ-

ления кванта с энергией E зависит от степени отклонения этой энергии от $E_р$, т.е. от величины $|E - E_р|$ (рис. 3.1).

Вероятность W(E) появления кванта с энергией E зависит от степени отклонения этой энергии от $E_р$, т.е. от величины $|E - E_р|$:

$$W(E) = 1/((E - E_р)^2+\Gamma_{1/2}^2). \quad (3.1)$$

Таким образом, полоса в спектре испускания (флуоресценции) описывается кривой распределения, рис. 3.1, правда с малой величиной полуширины пика $\Gamma_{1/2}$ – ширина пика на половине высоты (при оценочных расчетах используют просто символ Г). Отношение Г/E для ядерных переходов примерно 10^{-13}, т.е. много меньше, чем для электронных переходов в атомах $\sim10^{-6}$. Поскольку Г отражает размытость возбужденного уровня $E_р$, то соотношение неопределенностей Гейзенберга можно записать как $\Gamma\cdot\tau \geq \hbar$, или $\Gamma\approx \hbar /\tau$. Например, для ядер ^{57}Fe ($E_р$=14.4 кэВ), имеющих время жизни возбужденного состояния $\tau = 0.98\cdot10^{-7}$ с, получим $\Gamma= 6.56\cdot10^{-16}/0.98\cdot10^{-7} = 6.7\cdot10^{-9}$ эВ, а отношение $\Gamma/E = 6.7\cdot10^{-9}/1.4\cdot10^{4}$ составит $\sim10^{-13}$, т.е. величину бесконечно малого порядка. Вообще для мессбауэровских ядер характерно время жизни возбужденного состояния в интервале 10^{-5}–10^{-10} с, что ведет к ширине линий испускания для большинства ядер $\Gamma\sim10^{-11}$–10^{-6} эВ.

Спектр поглощения ядерного изомера, находящегося в основном состоянии, не должен отличаться от спектра испускания.

Теперь рассмотрим процессы испускания и поглощения γ-квантов ядрами изомеров с учетом других эффектов, которые происходят при ядерных переходах, а именно: отдачи и доплеровского уширения.

Энергия испускаемого ядром γ-кванта Eγ состоит как минимум из трех слагаемых:

$$E_\gamma=E_р–R+D, \quad (3.2)$$

где $E_р$ — резонансная энергия, т.е. разница энергий основного и возбужденного состояния ядра ($E_р=E_в – E_о$), R — энергия отдачи, D — доплеровское уширение. При испускании γ-кванта с импульсом $p = E_\gamma/c$ ядро получает такой же по величине импульс в обратном направлении («отдачу») в соответствии с законом сохранения импульса системы. Поэтому энергия E_γ меньше энергии перехода $E_р$ на величину R.

Ядра атомов реального образца находятся в состоянии поступательного движения за счет колебаний атомов. Это «тепловое» движение со

скоростью υ приводит к эффекту Доплера, который заключается в следующем. Энергия γ-кванта в случае движения ядра со скоростью υ в направлении его распространения («вылета») возрастает на величину $E_\gamma \cdot (\upsilon/c)$ и уменьшается на такую же величину при обратном движении ядра (рис. 3.2).

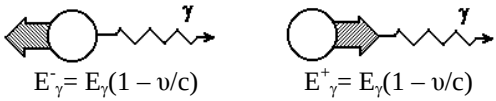


Рис. 3.2. Эффект Доплера

Таким образом, энергия γ-кванта может быть большей или меньшей E_p, или, как говорят, кривая испускания (рис. 3.1) претерпевает дополнительное доплеровское уширение D ($D = 2E_\gamma \cdot (\upsilon/c)$), которое значительно больше естественной ширины Г. Более строго $D = 2E_\gamma \cdot (\upsilon/c) \cdot \cos\theta$, где θ — угол между вектором скорости движения ядра и направлением испускания γ-кванта.

Такие же рассуждения можно провести для случая поглощения γ-кванта, сопровождающегося переходом ядра из основного в возбужденное состояние, т.е. для резонансного поглощения γ-квант должен обладать энергией $E_\gamma = E_p + R + D$. Энергия отдачи R в данном случае берется со знаком плюс, поскольку γ-квант, попадая в ядро, часть энергии, необходимой для возбуждения ядра, тратит на сообщение ему дополнительного импульса.

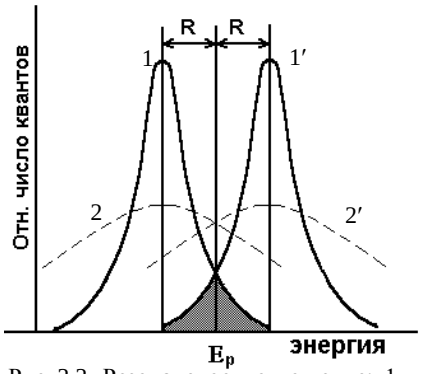


Рис. 3.3. Резонансное поглощение: 1 и 1' – спектры испускания и поглощения γ-квантов, 2 и 2' – те же спектры с учетом доплеровского уширения, заштрихованная часть – вероятность резонанса

На рис. 3.3 представлены спектры (распределение энергий) испускания и поглощения γ-квантов для ядерных изомеров. Образец, который содержит ядра в возбужденном состоянии, называют источником, а содер-

жащий ядра в основном состоянии — поглотителем.

Из рис. 3.3 видно, что вероятность резонансного поглощения, т.е. перекрывание кривых энергетического распределения квантов (заштрихованная часть) мала и определяется величиной 2R. Чем меньше 2R, тем больше вероятность поглощения. В идеальном случае (2R = 0) кривые совпадают. Если же потеря энергии на отдачу превышает естественную ширину линии, то резонансное поглощение вообще невозможно зафиксировать.

Рассмотрим ту энергию, которая уменьшает вероятность резонанса (рис. 3.3), т.е. энергию отдачи, для индивидуального ядра ^{57}Fe и ядра в составе фрагмента твердого тела (кристаллита) микроскопической величины $\sim 10^{-15}$ г. В кристаллитах, где атомы связаны химической связью и «фиксированы» в пределах всей решетки (точнее, совершают тепловые колебания по отношению к равновесному положению), отдача воспринимается не изолированным ядром, а фрагментом (участком) кристаллической решетки или вообще твердой «матрицы», поэтому эффективная масса частицы, воспринимающей отдачу возрастает на много порядков. В соответствии с выражением для энергии отдачи (закон сохранения импульса при испускании γ-кванта) $R=E_p^2/(2mc^2)$, где m – масса воспринимающей отдачу частицы, E_γ — энергия испускаемого кванта, с – скорость света в воздухе, получим энергию отдачи для индивидуального атома:

$$R_{\text{ат}} = \frac{(14400)^2 \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-19}}{2 \cdot 57 \cdot 1{,}67 \cdot 10^{-27} \cdot (3 \cdot 10^8)^2} = 1{,}94 \cdot 10^{-3} \text{ эВ}.$$

Энергия берется в электронвольтах 1эВ=$1.6 \cdot 10^{-19}$ Дж, масса в килограммах. 1 а.е.м.=$1.67 \cdot 10^{-27}$ кг, а скорость света равна $3 \cdot 10^8$ м/с. Энергия отдачи для кристаллита:

$$R_{\text{ат}} = \frac{(14400)^2 \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-19}}{2 \cdot 10^{-15} \cdot 10^{-3} \cdot (3 \cdot 10^8)^2} = 1{,}84 \cdot 10^{-10} \text{ эВ}.$$

Таким образом, максимальное перекрывание кривых, пиков, на рис. 3.3. (вероятность резонанса) становится реальной только для ядер без отдачи ($R \to 0$), т.е. находящихся в жесткой решетке, что соблюдается практически для всех твердых тел. Это **ядерная резонансная флюоресценция без отдачи** и является, строго говоря, открытием Р. Мёссбауэра.

Роль доплеровского уширения энергетической кривой распределения для γ-квантов достаточно сложная и может быть охарактеризована с точки зрения практики МБ-спектроскопии следующим образом: во-первых, движение испускающих γ-кванты ядер приводит к уширению пиков (рис. 3.3, пунктирная линия) и повышает вероятность резонанса, уменьшая, однако, его «остроту» (жесткие энергетические требования его наблюдения), а во-вторых, сам факт поглощения излучения, не соответствующего строгому резонансу, дает возможность исследования поступательного движения ядер атомов, например, процессов диффузии.

Можно оценить величину доплеровского уширения по ширине линии у основания, т.е. максимальное изменение энергии γ-квантов в сторону уменьшения и увеличения за счет поступательного движения излучающих атомов (молекул). Скорость теплового движения υ можно выразить из энергии теплового движения $\varepsilon = kT = m\upsilon^2/2$, т.е. $\upsilon = \sqrt{2kT/m}$, где k — постоянная Больцмана ($k = 1.38\cdot10^{-23}$ Дж/К), m — масса частицы (в кг), T — абсолютная температура. Например, для ^{57}Fe при комнатной температуре (293 K) и температуре жидкого азота (77 K) величины D максимального уширения $D = 2(E_\gamma/c)\cdot\sqrt{2kT/m}$ составят $2.8\cdot10^{-2}$ и $1.4\cdot10^{-2}$ эВ соответственно. Из полученных значений следует, что низкие температуры позволяют получать более узкие линии испускания – поглощения γ-квантов, т.е. получать более острый резонанс. Обычно при химических исследованиях используются именно низкие температуры.

3.3. Мессбауэровский спектр

3.3.1. Основные параметры. Все изложенные основные положения ЯГР относились к атомным ядрам без учета их электронного окружения. Однако именно электронное окружение представляет интерес для химиков. Здесь, так же как и в методе электронного парамагнитного резонанса, необходимо рассматривать электронно-ядерное взаимодействие с той лишь разницей, что на первый план выступает не изменение электронных энергетических уровней при взаимодействии с ядром, а изменение ядерных энергетических уровней при взаимодействии ядер с окружающими их электронами. Привычное представление о том, что энергетические уровни ядер и, соответственно, ядерные превращения мало зависят от электронного окружения, т.е. химической формы рас-

сматриваемых атомов, приходится изменить. Следует сосредоточить свое внимание на том факте, что электронное окружение влияет на ядерные энергетические уровни, в частности, на энергию испускаемых γ-квантов при переходе ядра из возбужденного состояния в основное. Последняя является предметом измерения в мессбауэровской спектроскопии и носит химическую информацию.

Для наблюдения мессбауэровского спектра поглощения необходимо контролируемым образом изменять (сканировать) энергию γ-квантов ΔE и найти зависимость интенсивности прошедшего через поглотитель пучка γ-квантов от их энергии. Наиболее удобный и обычно применяемый способ изменения энергии γ-квантов — это изменение ее за счет эффекта Доплера. Последний возникает при механическом перемещении источника излучения по отношению к поглотителю с варьируемой скоростью υ (мм·с$^{-1}$). Скорость движения источника «на поглотитель» (+) или «от него» (–) характеризует величину изменения энергии испускаемых γ-квантов за счет доплеровского эффекта. Она может быть выражена в единицах энергии и должна соответствовать условию резонанса. Поэтому мессбауэровский спектр (спектр ЯГР) — это зависимость интенсивности прошедшего через поглотитель γ-излучения (имп/с) от скорости движения источника относительно поглотителя (мм·с$^{-1}$) (рис. 3.4).

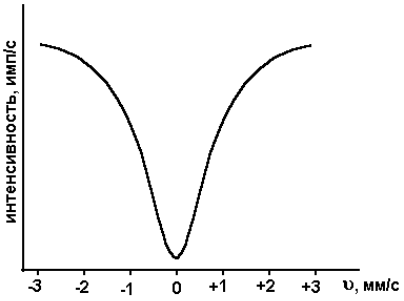


Рис. 3.4. Вид спектра ЯГР

Основными параметрами спектров ЯГР являются: химический (мезомерный) сдвиг, ядерное квадрупольное электрическое расщепление и ядерное магнитное (дипольное) расщепление.

Химический сдвиг показывает изменение плотности электронного заряда на ядре рассматриваемого атома по сравнению со стандартным. Он отражает параметры химической связи атома с окружением: полярность, кратность и др.

Квадрупольное расщепление зависит от градиента электрического поля у ядра, которое создается собственными электронами (электронная конфигурация атома) или лигандами (атомами первой координационной сферы в кристалле, комплексе). Поэтому оно тесно связано с точечной

симметрией кристаллической решетки и используется в теории кристаллического поля лигандов комплексных соединений.

Магнитное расщепление является чувствительным параметром для определения магнитно-упорядоченных состояний, локальных магнитных полей в твердых телах.

3.3.2. Химический сдвиг. Химический сдвиг является результатом электростатического взаимодействия положительного ядерного заряда с электронным зарядом, поскольку электронная плотность на ядре $\Psi^2(0)$ имеет конечное значение $\Psi^2(0)\neq 0$. Это относится к s-электронам. Однако, имеющиеся в атомах p-, d- и f-электроны, хотя сами не создают электронной плотности на ядре, могут оказывать влияние на s-электронную плотность путем ее экранирования.

Энергетические уровни изолированных ядер отличаются от энергетических уровней ядер, содержащих электронную оболочку, происходит их смещение за счет поляризации ядер. Это смещение ядерных уровней можно вычислить, исходя из электростатической модели.

Предположим, что ядро представляет собой заряженную сферу радиуса r, а s-электронная плотность «на ядре» постоянна и задается функцией $\Psi_s^2(0)$. Если для точечного положительного заряда энергия взаимодействия с электронным окружением обозначить как E_o, а для ядра, имеющего конечные размеры r обозначить как E, разность между ними выразится как

$$\Delta E = E_o - E = k' \cdot [\Psi_s^2(0)] \cdot r^2, \qquad (3.3)$$

где k' — ядерная постоянная.

Таким образом, в общем случае ΔE зависит и от размера ядра и от электронной плотности на ядре. Поскольку r имеет различное значение для основного (о) и возбужденного (в) состояний ядра (обычно $r_в > r_о$), то электронный заряд по-разному взаимодействует с двумя этими состояниями. Следовательно, изменение энергии ядерных уровней для основного ($\Delta E_о$) и возбужденного ($\Delta E_в$) состояний (относительно точечного ядра) различно:

$$\Delta E_о = k' \cdot [\Psi_s^2(0)]_о \cdot r_о^2, \qquad (3.3а)$$

$$\Delta E_в = k' \cdot [\Psi_s^2(0)]_в \cdot r_в^2. \qquad (3.3б)$$

Обычно измеряют не положения отдельных ядерных энергетических уровней, а γ-кванты, возникающие при переходах между двумя такими уровнями

$$\Delta E_в - \Delta E_о = k' \cdot [|\Psi_s^2(0)|^2] \cdot [r_в^2 - r_о^2]. \quad (3.4)$$

Проведенные рассуждения справедливы для переходов между состояниями, отличающимися только радиусами ядра, т.е. для атомов с одинаковым электронным окружением.

Обычно в мессбауэровских опытах в источнике γ-квантов и поглотителе γ-квантов имеется различная электронная плотность вокруг ядер, поскольку они входят в состав разных химических соединений. Поэтому энергетические уровни основных и возбужденных состояний ядер в источнике и поглотителе также различаются, как и энергетические уровни переходов. Энергия же испускаемого γ-кванта не соответствует энергии кванта необходимого для резонансного поглощения (больше или меньше $E_р$) (рис. 3.5). Это различие и определяет химический сдвиг и является носителем химической информации:

$$\delta = k' \cdot (r_о^2 - r_в^2) \cdot \{[\Psi_s^2(0)]_п - [\Psi_s^2(0)]_и\}, \quad (3.5)$$

где индексы (п) и (и) относятся соответственно к поглотителю и источнику, поскольку источник содержит ядра в возбужденном состоянии, а поглотитель в основном состоянии.

Как правило, эксперименты по ЯГР используют стандартные источники, поэтому $[\Psi_s^2(о)]_и$ в уравнении (3.3) заменяют на постоянную С, т.е.

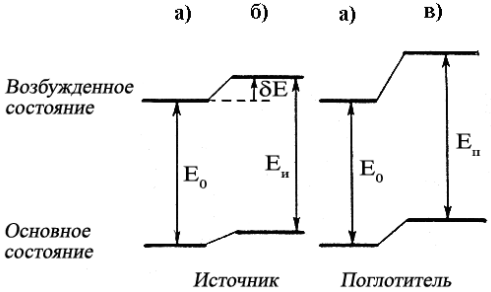
$$\delta = k' \cdot (r_о^2 - r_в^2) \cdot \{[\Psi_s^2(0)]_п - C\}. \quad (3.6)$$

Учитывая, что изменение $r_в - r_о$ мало (для ядер с $I \geq 1$ распределение заряда отличается от сферически симметричного) и принимая $k''=2k'r^2$, получим выражение, которое обычно применяют для определения химического сдвига. Оно показывает, что химический сдвиг (ХС)* прямо пропорционален s-электронной плотности на ядре:

$$\delta = k'' \cdot (\Delta r/r) \cdot [\Psi_s^2(0) - C]. \quad (3.7)$$

* Используется также термин «изомерный сдвиг», т.к. эффект зависит от разности радиусов ядра в основном (о) и изомерном — возбужденном (в) состоянии. Термин «центровой сдвиг» используют для экспериментально определяемого центра линии, термин «изомерный или химический сдвиг» используют в том случае, если в центровой сдвиг введена поправка на небольшой доплеровский вклад от теплового движения МБ-ядер.

Если атомы источника и поглотителя находятся в одинаковой химической форме (например Fe^0 — металлическое железо), то резонанс должен наблюдаться при неподвижных источнике и поглотителе (υ мм·с$^{-1}$ = 0) и $\delta = 0$.



$\delta E = k'|\Psi(0)|^2 R^2$ (сдвиг относительно точечного ядра)

$E_и = E_о + k' |\Psi_s^2(0)|_и [r_в^2 - r_о^2]$,

$E_п = E_о + k' |\Psi_s^2(0)|_п [r_в^2 - r_о^2]$,

Химический сдвиг = $E_п - E_и = k' [\Psi_s^2(0)|_п - |\Psi_s^2(0)|_и^2] [r_в^2 - r_о^2]$.

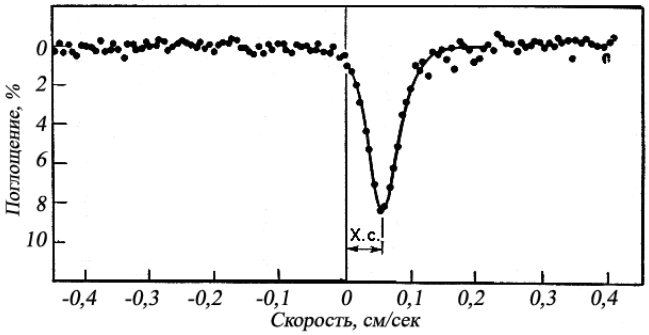


Рис. 3.5. Химический сдвиг:

а) основное и возбужденное состояния изолированного ядра,

б) ядерные уровни источника в основном и возбужденном состоянии

а) и б): $r_о < r_в$, $[\Psi_s^2(0)]_о = [\Psi_s^2(0)]_в$

а) и в): $r_о < r_в$, $[\Psi_s^2(0)]_о = [\Psi_о^2(0)]_в$

б) и в): $(r_о)_и = (r_о)_п$; $(r_в)_и = (r_в)_п$; $[\Psi_s^2(0)]_п > [\Psi_s^2(0)]_и$.

Знак Δr зависит от разности эффективных радиусов ядра в возбужденном и основном состояниях $r_в - r_о$. Например, для ^{119}Sn радиус возбужденного ядра больше радиуса ядра в основном состоянии, поэтому увеличение s-электронной плотности вызывает положительный сдвиг. Для ^{57}Fe знак Δr отрицателен и изменение сдвига с s-электронной плотностью имеет обратную тенденцию.

Изменения $\Psi_s^2(0)$ для атомов, которые находятся в составе различных химических соединениях достаточно малы, как и сдвиги уровней энергии, показанные в уравнении (3.3а,б). Но в мессбауэровской спектроскопии их можно измерить, т.к. энергия ядерного перехода в источнике (одна химическая форма) сравнивается с энергией перехода в поглотителе (другая химическая форма). С помощью этого метода можно измерять малые различия в энергии γ-лучей, не зная энергию перехода в стандартном веществе (обычно источнике). Например, в случае ^{57}Fe энергия γ-кванта, равная 14.4 кэВ, известна с точностью ±10 эВ (~0,1 %), но можно измерять разности энергий γ-квантов, испущенных и поглощенных в ЯГР с точностью ~10^{-10} эВ (или ~ 10^{-2} мм/с, что соответствует точности определения химического сдвига). В современных ЯГР-спектрометрах эти величины можно измерить с точностью на порядок выше (до 10^{-3} мм/с).

В качестве примера рассмотрим спектр ЯГР комплекса $[Fe(CN)_6]^{3-}$, точнее $[Fe^{+3}Fe^{III}(CN)_6]^{-3}$, где Fe^{+3} и Fe^{III} обозначают железо (Fe) в слабом и сильном кристаллических полях данного соединения соответственно (рис. 3.6).

Это вещество содержит атомы железа, находящиеся в двух различных кристаллических полях (полях, создаваемых электронным окружением) и, чтобы вызвать переходы в различных по электронному окружению ядрах, требуются γ-лучи двух энергий. Путем сравнения спектра на рис. 3.6 со спектрами большого числа цианидных комплексов железа линию при 0.03 мм/с приписали Fe^{III}, а линию при 0.53 мм/с – катиону Fe^{+3}. Следует подчеркнуть, что если бы ядра атомов железа в источнике и поглотителе находились в одной химической форме, то резонанс наблюдался бы при υ=0 мм/с, т.е. при неподвижном источнике относительно поглотителя.

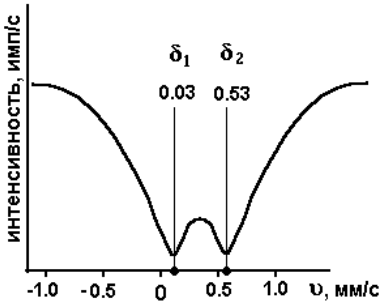


Рис. 3.6. ЯГР-спектр $[Fe(CN)_6]^{3-}$

Измеренные при комнатной температуре химические сдвиги (δ) и значения квадрупольных расщеплений (ΔE_Q) для некоторых комплексов железа представлены в табл. 3.3. Для соединений железа химические сдвиги в положительном направлении (+) соответствуют снижению электронной плотности на ядре. Существует корреляция между химическим сдвигом и s-электронной плотностью. Увеличение δ на 0.2 мм/с эквивалентно s-электронной плотности на ядре на 8%. Отрицательные величины δ для низкоспиновых феррицианидных комплексов по сравнению с высокоспиновыми комплексами жилеза (III) свидетельствуют о большей электронной плотности на ядре феррицианид-иона. Причиной является активное π-связывание в феррицианидах, которое удаляет d- электронную плотность от иона металла, что в свою очередь снижает экранирование s-электронов. Указанный эффект приводит к увеличению s-электронной плотности на ядре и уменьшению δ. Как сильные σ- доноры, так и π - акцепторы снижают δ.

Значения химических сдвигов позволяют оценить степень окисления металла в исследуемом соединении. Особенно это актуально для высокоспиновых комплексов, оксидов железа и ферромагнетиков (табл. 3.1). В экспериментах с ^{57m}Fe в качестве источника (стандарт, или точка отсчета) обычно используют $Na_2Fe(CN)_5NO{\cdot}2H_2O$.

Таблица 3.1

Химические сдвиги для высокоспиновых соединений железа (относительно $Na_2Fe(CN)_5NO{\cdot}2H_2O$)

Состояние окисления	+1	+2	+3	+4	+6
Химический сдвиг ~ (мм/с)	+2.2	+1.4	+0.7	+0.2	- 0.6

Расчеты показывают, что уменьшение числа d-электронов вызывает заметное увеличение полной s-электронной плотности на ядре железа. Поэтому при одинаковых лигандах и при отрицательном Δr/r катион Fe^{+2} имеет заметно больший химический сдвиг, чем Fe^{+3}. Утверждение, что s-электроны создают электронную плотность на ядре ($\Psi_s^2(0)$), а электроны, находящиеся на p- d- f-орбиталях уменьшают ее за счет экранирования, упрощенное. Рассмотренный случай не учитывает изменение профиля АО, электроны которых участвуют в образовании связей. s, p и d-электронные плотности видоизменяются за счет ковалентного связывания. Например, для ^{57}Fe увеличение 4s-электронной плотности приводит к снижению химического сдвига, а увеличение

3d-электронной плотности — к его росту. В случае ^{119}Sn центровой сдвиг растет с увеличением s-электронной плотности и снижается с увеличением p-электронной плотности.

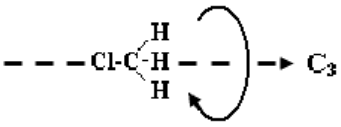
3.3.3. Квадрупольные взаимодействия. Проведенное рассмотрение химического сдвига применимо к системам с симметричным (сферическим или кубическим) распределением электронной плотности вокруг ядра. Для мессбауэровских ядер, имеющих ядерный спин $I \geq 1$ возможно наблюдение ядерного квадрупольного расщепления.

Электрическое квадрупольное взаимодействие – это взаимодействие квадрупольного момента ядра eQ с градиентом электрического поля eq, создаваемого окружением. Если спин ядра $I \geq 1$ ($Q \neq 0$ есть квадрупольный момент), а $q \neq 0$, это взаимодействие приводит к «расщеплению» ядерного энергетического уровня на подуровни. Для нецелых ядерных спинов расщепление не снимает (+) или (–) вырождения уровней с магнитным квантовым числом m_I, но мы наблюдаем свой уровень для каждого $\pm m_I$. Таким образом, градиент электрического поля может привести к (I +1/2) различным уровням для полуцелых значений ядерного спина (например, 2 для I = 3/2, что соответствует $m_I = \pm 1/2, \pm 3/2$, т.е. (±) вырождение не снимается). Для целых значений I получаем (2I+1) уровней (например, 3 для I = 1, что соответствует $m_I = 1, 0, -1$). На рис. 3.7. показано влияние этого расщепления на ядерные энергетические уровни и характер спектра ^{57}Fe. Основное состояние не расщепляется (I=1/2), но расщепление возбужденного состояния (I = 3/2) на 2 подуровня приводит к двум линиям в спектре. Химический сдвиг определяется теперь из центра дублета. Расстояние между линиями в дублете определяется энергией квадрупольного взаимодействия

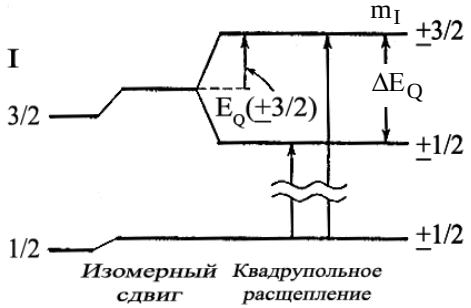
$$\Delta E_q = eq \cdot eQ = e^2q \cdot Q. \qquad (3.8)$$

Произведение e^2qQ называют постоянной квадрупольного взаимодействия, она определяется 1) зарядом электрона (e), 2) квадрупольным моментом ядра Q, 3) градиентом электрического поля ($q=\partial\varepsilon/\partial z=\partial^2V/\partial z^2$). Существует две причины возникновения градиента электрического поля у ядра. Это заряды окружающих ядро ионов первой координационной сферы в кристалле (комплексе) и электронная конфигурация самого атома.

Симметричное электрическое поле возникает при сферическом (кубическом) распределении заряда и в этом случае квадрупольное взаимодействие отсутствует ($\Delta E_Q=0$). Часто встречается поле аксиальной (осевой) симметрии, для которого справедливо соотношение $\Delta E_Q=e^2qQ$. Акси-



альное поле за счет частичных зарядов на атомах имеет место, например, в молекуле CH_3.



$$E_Q(m_I) = eq_Q\left[\frac{3m_I^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)}\right]$$

$$\Delta E_Q = E_Q(3/2) - E_Q(1/2) = \frac{eqQ}{2}$$

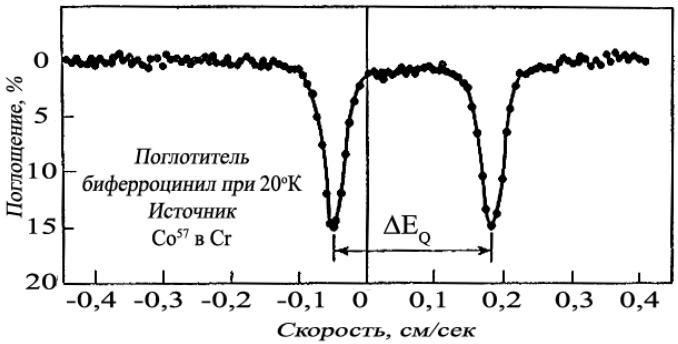


Рис. 3.7. Квадрупольное расщепление в ^{57}Fe

3.3.4. Магнитные взаимодействия. Кроме квадрупольного расщепления в МБ-спектрах возможно магнитное расщепление линий. Оно возникает, когда магнитный момент ядра взаимодействует с магнитным полем внешним (приложенным) или (и) внутренним.

Рассмотрим ядро ^{57}Fe, для которого изомерный уровень с I = 3/2 расщепляется на четыре подуровня, а основной уровень I = 1/2 — на

дублет за счет магнитных взаимодействий ядра с магнитным полем. Магнитные уровни основного состояния имеют энергии

$$E_н(о) = -\mu_I \cdot B \cdot m_I, \quad (3.9)$$

где $m_J = -I, -I + 1, \ldots, \ldots +I$; μ_J — магнитный момент ядра; B — магнитная индукция, значения которой соответствуют напряженности магнитного поля в вакууме. Соответственно для магнитных уровней возбужденного состояния:

$$E_н(в) = -\mu_I \cdot B \cdot m_I . \quad (3.10)$$

При этом $E_н(о)$ и $E_н(в)$ различаются только значениями m_I соответствующего состояния. В МБ-спектрах наблюдаются переходы между магнитными подуровнями основного и возбужденного состояния. Магнитное расщепление уровней энергии ядра ^{57}Fe показано на рис. 3.8. Правило отбора для Fe: $\Delta m_I = 0; \pm 1$.

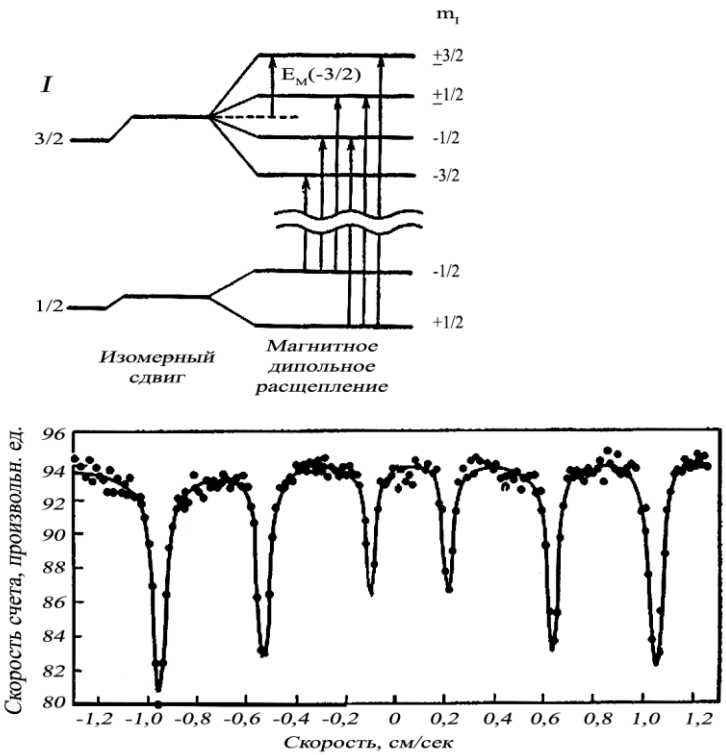


Рис. 3.8. Магнитное расщепление основного и возбужденного состояния ^{57}Fe

Мессбауэровская спектроскопия может использоваться для измерения внутренних магнитных полей в пара-, ферро- и антиферромагнитных материалах. Следует отметить, что квадрупольное и магнитное расщепления относят к сверхтонкой структуре в спектрах ЯГР.

3.4. Принцип действия ЯГР-спектрометра

Изменения энергетических уровней ядер под действием электронного окружения (ΔE) лежат в пределах 10^{-8}–10^{-9} эВ. Различие в химическом состоянии атомов в источнике и поглотителе приводят к тому, что максимумы кривых распределения γ-квантов испущенных (для источ-

ника) и поглощенных (для поглотителя), имеющих малую ширину, отстоят друг от друга, не совпадают, как следует из рис. 3.3. Резонанс, т.е. максимальная вероятность поглощения испущенных γ-квантов, наступает при совмещении кривых. Для этого необходимо скомпенсировать разницу энергетических уровней ядер для источника и поглотителя, которая лежит в этом диапазоне. Оказывается (и это впервые использовано Мессбауэром), механическое перемещение образца (макрообъект) источника в направлении поглотителя (или в обратном) со скоростью 0.1–1 см/с дает изменение энергии γ-квантов за счет доплеровского эффекта такой же величины, как и расстояния между кривыми распределения $\Delta E = 2R$ (рис.3.3).

Так для ^{57}Fe: энергия γ-квантов при движении источника со скоростью 1 мм/с меняется на $\Delta E = \frac{1}{3\cdot 10^{11}} \cdot 14{,}4 \cdot 10^{3}$ эВ $= 4{,}8 \cdot 10^{-8}$ эВ.

Экспериментально наблюдают за интенсивностью поглощения γ-излучения исследуемым образцом при различных скоростях движения источника по отношению к поглотителю. Скорость движения характеризует приращение энергии γ-квантов за счет доплеровского эффекта и может быть выражена через эВ. Принципиальная схема установки содержит источник, поглотитель и детектор γ-квантов, расположенные на одной прямой, причем источник имеет возможность с помощью механического или электродинамического устройства свободно перемещаться с различными постоянными скоростями на поглотитель (+) или от него (–) (рис. 3.9). Для регистрации спектра источник перемещают относительно образца и определяют скорость движения источника, при которой наблюдается максимум поглощения γ-излучения. Время выполнения эксперимента существенно сократится если спектр строить исходя не из набора постоянных скоростей, а путем расчета из кривой $I(\text{имп/с}) = f(\upsilon)$ для движения источника по отношению к поглотителю с заданным ускорением.

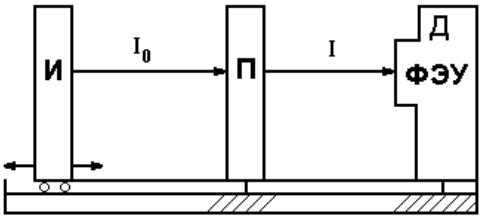


Рис. 3.9. Принципиальная схема ЯГР-спектрометра

3.5. Применение мессбауэровской спектроскопии

Поскольку физические основы метода достаточно сложны для экспериметаторов химических специальностей перечислим еще раз области применения ЯГР.

С помощью мессбауэровской спектроскопии можно решать следующие задачи:

1. Установить степень окисления элемента в данном соединении.
2. Определить заселенность валентных s-состояний.
3. Оценить степень ковалентности химической связи (если эти характеристики известны для какого-либо соединения сравнения);
4. Определить различия в заселенности p-, d- и f-состояний атома.
5. Установить характер и симметрию кристаллического поля (из изучения квадрупольного взаимодействия).
6. Определить спиновое состояние иона в данном соединении.
7. Исследовать макромагнитное состояние вещества при разных температурах (определяется по характеру спектра и его температурной зависимости).
8. Определять среднеквадратичные смещения атома из положения равновесия и анизотропии этих смещений (для данных ИК-спектроскопии).
9. Определять координационное число атома в различных комплексных соединениях.
10. Изучать и определять диффузионные перемещения атомов в твердых телах. Эти параметры находятся из абсолютной и относительной интенсивностей линий спектра.

Как видно из перечисленных областей применения метода, круг вопросов, которые можно решать с помощью мессбауэровской спектроскопии, чрезвычайно широк, однако интерпретация и расчет спектров почти всегда являются сложными. По этой причине МБ спектры весьма продуктивно сопоставлять с результатами других физических методов исследования: ЯКР, рентгенографии, ИК-спектроскопии и др. Много проще проводить серии относительных измерений и производить сравнительные оценки таких ценных для химиков характеристик, как валентное состояние атома, полярность связи, координационное число и др. Но и при таких работах от исследователя требуется знание квантовой теории, строения вещества, основ современной теоретической химии.

Таблица 3.2

Мессбауэровские изотопы, представляющие химический интерес

Изотоп	Энергия кванта, кэВ	Период полураспада предшественника	Полуширина, мм/с	Спин		Содержание в природе, %	10^4 Δr/r
^{57}Fe	14.4	270 сут	0.19	1/2	3/2	2.19	– 18±4
^{61}Ni	67.4	1.7 ч, 3.3 ч	0.78	3/2	5/2	1.19	
^{67}Zn	93.3	60 ч, 78 ч	$3.13\cdot10^{-4}$	5/2	3/2	4.11	
^{73}Ge	67.0	76 сут	2.19	9/2	7/2	7.76	
^{43}Kr	9.3	83 сут, 2.4 ч	0.2	9/2	7/2	11.55	4±2
^{99}Ru	90.0	16.1 сут	0.15	5/2	3/2	12.72	
^{107}Ag	93.1	6.6 ч	$6.68\cdot10^{-11}$	1/2	7/2	51.35	
^{119}Sn	23.9	245 сут	0.62	1/2	3/2	8.58	3.3±1
^{121}Sb	37.2	76 г	2.10	5/2	7/2	57.25	– 8.5±3
^{125}Te	35.5	58 сут	4.94	1/2	3/2	6.99	1
^{129}I	27.8	33 сут, 70 мин	0.63	7/2	5/2	±0	3
^{129}Xe	39.6	$1.6\cdot10^7$ г	6.84	1/2	3/2	26.44	0.3

Окончание таблицы 3.2

Изотоп	Энергия кванта, кэВ	Период полураспада предшественника	Полуширина, мм/с	Спин	Содержание в природе, %	10^4 Δr/r

^{133}Cs	81.0	7.2 г.	0.54	7/2	5/2	100	
^{177}Hf	113.0	6.7 сут, 56 ч	4.66	7/2	9/2	18.5	
^{181}Ta	6.25	140 сут, 45 сут	$6.48 \cdot 10^{-3}$	7/2	9/2	99.99	
^{182}W	100.1	115 сут	2.00	0	2	26.41	
^{187}Ra	134.2	23.8 ч	203.8	5/2	7/2	62.93	
^{186}Os	137.2	90 ч	2.37	0	2	1.64	
^{193}Ir	73.1	32 ч	0.59	3/2	1/2	62.7	
^{195}Pt	98.7	183 сут	17.3	½	3/2	33.8	
^{197}Au	77.3	65 ч, 20 ч	1.85	3/2	1/2	100	

Таблица 3.3

Квадрупольное расщепление ΔE_q и изомерный сдвиг δ для некоторых соединений железа (ΔE_q и δ даны в мм/с)

Соединение	ΔE_q	δ	Соединение	ΔE_q	δ
Высокоспиновое Fe(III)			Низкоспиновое Fe(III)		
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	3.2	1.19	$K_4[Fe(CN)_6]\ 3H_2O$	—	-0.13
	3.15	1.3		—	-0.16
$FeSO_4$ (безводный)	2.7	1.2		<0.1	0.05
$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	1.75	1.19	$Na_4[Fe(CN)_6]\ 10H_2O$	<0.2	-1.01
	1.75	1.3	$Na_3[Fe(CN)_5(NH_3)]$	0.6	-0.05
$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	3.00	1.35	$K_2[Fe(CN_5)NO]$	1.85	-0.27
$FeC_4H_4O_6$	2.6	1.25		1.76	-0.28
FeF_2	2.68	—	$Zn[Fe(CN)_5NO]$	1.90	-0.27
$FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$	1.7	1.25			
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	0.2	0.85	$K_3[Fe(CN)_6]$	—	-0.12
$FeCl_3$ (безводный)	0.2	0.5		—	-0.17

Окончание таблицы 3.3

Соединение	ΔE_q	δ	Соединение	ΔE_q	δ
Высокоспиновое Fe(III)			Низкоспиновое Fe(III)		

$FeCl_3 \cdot 2NH_4Cl$ H_2O	0.3	0.45		0.26	-0.15
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	0.4	0.4	$Na_3[Fe(CN)_6]$	0.6	-0.17
$Fe_2(C_2O_4)_3$	0.5	0.45			
$Fe_2(C_4H_4O_6)_3$	0.77	0.43			
Fe_2O_3	0.12	0.47			

Задачи к теме «Ядерный гамма-резонанс»

1. Какими свойствами должен обладать образец, предназначенный для исследования методом мессбауэровской (МБ) спектроскопии?

2. Изотопы каких элементов исследуются в методе МБ-спектроскопии?

3. Какие принципиальные элементы содержит установка для наблюдения ядерного γ-резонанса?

4. Что представляет собой МБ-спектр, в каких координатах он записывается? Каким соотношением связана скорость перемещения с разницей энергетических уровней ядер в источнике и поглотителе?

5. Какую химическую информацию можно получить из мессбауэровских спектров?

6. Назовите основные параметры МБ-спектра.

7. Какими эффектами определяется ширина линии в спектре ЯГР? Каким образом можно уменьшить ширину пика?

8. Какое соотношение (по порядку величины) имеет доплеровское уширение и естественная ширина линии для ^{119}Sn ($\Delta E = \Gamma_{1/2} = 0{,}62$ мм/с)?

9. Сравните относительное уширение линий $\Delta E/E$ ($\Delta E = \Gamma_{1/2}$ — полуширина пика, E — средняя энергия резонанса) в методах ЯГР и ЭПР , если время жизни возбужденного ($E\gamma \sim 20$ кэВ) состояния ядра в ЯГР $\tau \approx 10^{-7}$ с , а время основного типа релаксации (ССР) в ЭПР $\tau \approx 10^{-8}$ с и резонанс наблюдается при $\nu \approx 10$ ГГц.

10. Почему в мессбауэровской спектроскопии используются только твердые образцы?

11. Ядерные энергетические уровни зависят от электронного окружения ядер. Покажите роль электронов занимающих АО по их типу (s, p, d, f) и удаленности (n — 1, 2, 3 …) от ядра в сдвиге резонансной линии ЯГР.

12. Как влияет размер ядра в основном и возбужденном состоянии на знак химического (изомерного) сдвига?

13. Какое смещение спектра следует ожидать при замене $SnCl_2H_2$ на SnI_2H_2 (поглотитель)? Эталон (источник) — металлическое олово с нулевой степенью окисления.

14. При переходе от молекулярной формы $SnCl_4$ к SnI_4 , находящихся в гомогенной твердой матрице, химический сдвиг ЯГР возрастает с 0,85 до 1,55 мм/с по отношению к SnO_2, т.е. наблюдается возрастание электронной плотности на ядре. Приведите причину такого изменения ХС.

15. Как связана степень окисления атомов ^{57}Fe с положением резонансной полосы в ЯГР? Чем обусловлена такая связь?

16. Насколько доплеровское уширение линии отличается от ее естественной ширины ($\Gamma_{1/2}$ = 0,19мм/с) в методе ЯГР на примере ^{57}Fe (E_γ = 14,4 кэВ)?

17. Определите отношение полуширины пика ($\Gamma_{1/2}$) к энергии резонанса (E_p), т.е. остроту резонанса для метода ПМР, в котором резонанс наблюдается при частоте 60 МГц (B = 1T), а время жизни возбужденного состояния 10^{-6}с. Сравните полученные результаты с расчетами задачи 9, приведите свой комментарий относительно метода ЯГР.

18. Значения ХС (по отношению к стандарту – SnO_2)для соединений SnO, SnS, $SnSO_4$ составляют соответственно: 2,71; 3,16; и 3,90 мм/с. Объясните возрастание химических сдвигов в представленном ряду.

19. Для искусственного изотопа ^{129}I, $\Gamma_{1/2}$ = 0,63 мм/с. Какова полуширина линии этого излучателя в МГц и какое время жизни возбужденного состояния?

20. Химические сдвиги галоид производных 4-х валентного олова имеют положительные значения по отношению к SnO_2, кроме тетрафторида олова, имеющего отрицательный ХС. В чем, на ваш взгляд причина такого исключения?

21. Точность измерения химического сдвига в ЯГР может составлять 0,01 мм/с. Определите, сколько эта величина составляет в процентах от энергии γ-кванта ^{57}Fe (E_γ = 14,4 кэВ).

22. Определите доплеровское уширение (E_D) линии ЯГР в эВ и мм/с для ^{57}Fe (E_γ = 14,4 кэВ) и ^{107}Ag (E_γ = 93,1 кэВ) при комнатной температуре. Объясните причину различия.

23. Какие правила отбора существуют для переходов в ЯГР с учетом квадрупольного расщепления, выраженных через ядерные магнитные квантовые числа m_I. Приведите пример их использования для ядер ^{121}Sb (5/2 →7/2), находящихся в аксиальном электронном окружении.

24. Изобразите структуру ядерных энергетических уровней и качественный вид спектра ЯГР ^{129}I при наличии квадрупольного расщепления (7/2→5/2).

25. В МБ-спектрах каких ядер ^{57}Fe или ^{67}Zn будет наблюдаться большее количество линий при наличии аксиального электрического поля, создаваемого их электронным окружением и почему? Изобразите общий вид ЯГР-спектра.

26. Объясните почему МБ-спектр $Na_4[Fe(CN)_6]$ представляет одиночную линию, а спектр $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ дублет? Каково соотношение интенсивностей пиков, чем его можно объяснить?

27. В слабом электрическом поле лигандов (высоко спиновые комплексы) в МБ-спектре Fe(+2) проявляется квадрупольное расщепление, а в спектре Fe(+3) этого расщепления не наблюдается. Объясните причину исходя из заполнения d-орбиталей.

28. Определите структуру соединения $I_2Br_2Cl_4$, если известно, что а) молекула I_2Cl_6 плоская и имеет МБ-спектр, содержащий один мультиплет с величиной ХС равной 3,50 мм/с, б) рассматриваемая молекула также плоская, но имеет спектр, содержащий два мультиплета с ХС 2,82 и 3,48 мм/с. Изобразите на бумаге все возможные структуры плоской молекулы $I_2Br_2Cl_4$ и методом исключения, основываясь на сравнении ХС спектров двух приведенных молекул, выберете искомую структуру.

29. В методе ЯГР энергия γ- квантов изменяется за счет изменения скорости движения источника по отношению к поглотителю. Так шкала энергий, например для ^{57}Fe, проградуирована в мм/с. Определите какой частоте (МГц) соответствует 1 мм/с.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. — М.: Высш. шк., 2003. — 683 с.

2. Драго Р. Физические методы в химии: Пер. с англ. — М.: Мир, 1981. — Т. 2. — 456 с.

3. Вертхейм Г. Эффект Мессбауэра. — М.: Мир, 1966. — 241 с.

4. Грознер У. Мессбауэровская спектроскопия. — М.: Мир, 1983. — 256 с.

5. Гольданский В.Н. Эффект Мессбауэра и его применение в химии. — М.: АН СССР, 1963. — 351 с.

— ГЛАВА IV —

МИКРОВОЛНОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

4.1. Общие сведения

Микроволновая спектроскопия изучает спектры электромагнитного излучения сантиметрового и миллиметрового диапазонов длин волн. Это излучение вызывает переходы молекул с одного вращательного уровня на другой с образованием вращательных спектров. Они, как правило, наблюдаются для молекул, находящихся в газовой фазе. Вращательные переходы между уровнями ($\Delta E = h\nu$) с фиксированным электронным и колебательным состояниями дают чисто вращательные спектры. Часто вращательные спектры проявляются в виде тонкой структуры колебательных (реже электронных) спектров молекул. Вращательные спектры высоко индивидуальны и служат для идентификации молекул, включая конкретные конформации и изотопные разновидности.

Достоинством микроволновой спектроскопии является исключительная точность в определении частот переходов. По сравнению с инфракрасной (колебательной) спектроскопией, где точность измерений волнового числа составляет ~ 1 $см^{-1}$, в микроволновом диапазоне разрешение может достигать 10^{-8} $см^{-1}$. Поэтому вращательные спектры используют для получения структурной информации. Например, именно при исследованиях молекул в микроволновом диапазоне были получены самые точные значения длин некоторых химических связей и углов между ними.

Микроволновая спектроскопия незаменимый метод точного определения (включая малые концентрации) состава газовых смесей воздушной среды в целях экологического контроля и как средство метрологического обеспечения общего газового анализа.

Проведению исследований в микроволновом диапазоне мешают два ограничения.

Во-первых, образец необходимо перевести в газообразное состояние, где возможно свободное вращение молекул. Для обычных приборов давление пара вещества должно быть не ниже 0.1 Па. Поэтому объектами исследования в микроволновой спектроскопии являются газы; жидкости, давление пара которых выше 0.1 Па (например, ацетон); а также некоторые твердые вещества с малыми энтальпиями сублимации (например, нафталин).

Во-вторых, молекула в основном состоянии должна обладать постоянным дипольным моментом, или иметь анизотропную поляризуемость — только при этих условиях (согласно правилам отбора) она может быть активной (проявляться) во вращательных спектрах или спектрах комбинационного рассеяния.

4.2. Физические основы метода

Свободное вращение молекулы можно представить как вращение ее вокруг оси, проходящей через центр масс с угловой скорость ω. Тогда, согласно классической механике, энергия вращения $E_{вр}$ молекулы будет связана с угловым моментом количества движения соотношением:

$$E_{вр} = ½ \cdot \omega \cdot \boldsymbol{J},$$

или

$$E_{вр} = ½ \cdot \omega \cdot \boldsymbol{J} = ½ \cdot \omega_x \cdot J_x + ½ \cdot \omega_y \cdot J_y + ½ \cdot \omega_z \cdot J_z, \qquad (4.1)$$

где J_x, J_y, J_z, – проекции углового момента на оси **x**, **y** и **z ,** а ω_x, ω_y и ω_z компоненты скорости вращения молекулы вокруг осей **x**, **y** и **z.** Учитывая, что угловой момент $\boldsymbol{J}$ связан с моментом инерции $\boldsymbol{I}$ выражением $\boldsymbol{J} = \boldsymbol{I} \cdot \omega$, энергию вращения можно представить в виде:

$$E_{вр} = \boldsymbol{J}^2 / 2\boldsymbol{I} . \qquad (4.2)$$

Это уравнение классической механики связывает энергию вращательного движения с угловым моментом количества движения и моментом инерции в общем виде.

Молекулы различных веществ отличаются строением (архитектурой), но при вращении все они рассматриваются как волчки. Исходя из величин основных компонентов (проекций) момента инерции $\boldsymbol{I}$, т.е. из величин I_x, I_y и I_z выделяют четыре типа волчков (принято выбирать оси так, что $I_z \geq I_y \geq I_x$):

1) линейный волчок ($I_x = 0$, $I_y = I_z$);
2) сферический волчок ($I_x = I_y = I_z$);

3) симметричный волчок; в зависимости от величины третьего компонента момента инерции волчок может быть *вытянутым* ($I_{xx} \neq I_y = I_z$) или *сплюснутым* ($I_x = I_y \neq I_z$);

4) асимметричный волчок ($I_x \neq I_y \neq I_z$).

Тип волчка, к которому можно отнести молекулу, тесно связан с наличием у неё определенных осей симметрии. Так, наличие оси C_∞ характерно для линейных молекул, в которых все атомы лежат на одной прямой (линейный волчок). Все двухатомные молекулы являются линейными волчками.

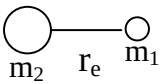


Рис. 4.1. Двухатомная молекула

Представим двухатомную молекулу в виде точечных масс (массы атомов сведенные в точку), соединенных жестким стержнем, имитирующим химическую связь между атомами. Это модель жесткого ротатора или жесткого волчка (рис. 4.1).

При вращении такой жесткой конструкции расстояние r_e между атомами фиксировано, т.е. не изменяется. Для этой модели линейного волчка, в которой $I_z = 0$ и $I_x = I_y = I_e = \mu \cdot r_e^2$, вращательные уровни энергии молекулы будут иметь вид:

$$E_{вр} = J^2/2I_e = \tfrac{1}{2} \cdot I_e \cdot \omega^2 = \tfrac{1}{2} \cdot \mu \cdot r_e^2 \cdot \omega^2 \qquad (4.3)$$

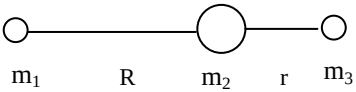
где μ — приведенная масса двухатомной молекулы, $\mu = \dfrac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$, r_e — равновесное межъядерное расстояние.

Если жесткий стержень в двухатомной молекуле заменить пружиной, то получим более точную модель вращающейся молекулы – модель нежесткого (колеблющегося) ротатора. В этой модели атомы молекулы колеблются и межъядерное расстояние r при колебаниях изменяется в интервале:

$$r_e - q \leq r \leq r_e + q, \qquad (4.4)$$

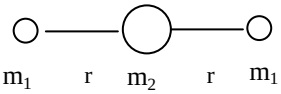
где $q = r - r_e$ отклонение межъядерного расстояния от равновесного. Поскольку обычно частота колебаний значительно больше частоты вращения молекулы, то можно считать, что при вращении межъядерное расстояние имеет некоторое среднее постоянное значение r. Тогда для момента инерции вместо I_e в формуле (4.3) для энергии вращения следует использовать среднее $\bar{I} = \mu \cdot r^2$.

Для трехатомных линейных молекул момент инерции рассчитывается по формулам, приведённым на рис. 4.2.



$$\mathbf{I} = \frac{m_1 m_3}{m}(R+r)^2 + \frac{m_2}{m}\left(m_1 R^2 + m_3 r^2\right)$$

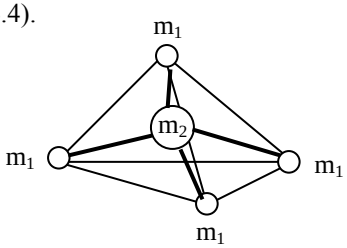
$$m = m_1 + m_2 + m_3$$



$$\mathbf{I} = 2 \cdot m_1 \cdot r^2$$

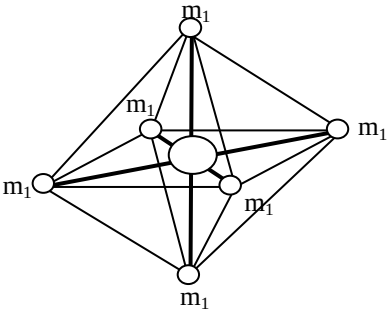
Рис. 4.2. Расчет момента инерции для трехатомных линейных молекул

Если молекула имеет две и более осей симметрии выше второго порядка (группы симметрии T_d, O_h и др.), то молекула принадлежит к типу сферического волчка (все три главные момента инерции равны). Примером могут служить молекулы метана CH_4 (рис. 4.3) и гексафторида серы SF_6 (рис. 4.4).



$$\mathbf{I} = \frac{8}{3} m_1 \cdot r^2$$

Рис. 4.3. Расчет момента инерции для молекулы метана CH_4



$$\mathbf{I} = 4 m_1 r^2$$

Рис. 4.4. Расчет момента инерции для молекулы гексафторида серы SF_6

Если молекула обладает одной осью симметрии C_n порядка $n \geq 3$, то эту ось выбирают по направлению с одним из главных моментов инерции (например, I_z). Такая молекула принадлежит к типу симметричного волчка. Примером могут служить молекулы NH_3, BF_3, C_6H_6 (бензол) и др. Тогда аналитическое выражение для расчета момента инерции достаточно сложное и зависит от вида молекулы.

Чаще встречаются молекулы с осями симметрии второго и первого порядков. Такие молекулы являются асимметричными волчками: все три главных момента инерции у таких молекул различны. Примерами могут служить молекула воды H_2O или молекула этана C_3H_8.

Молекула является микросистемой и ее вращательные состояния описываются законами квантовой механики, в которой момент количества движения $\boldsymbol{J}$ и его проекция (например, $J_{\mathbf{z}}$) имеют определенные дискретные значения:

$$|\boldsymbol{J}| = [J\cdot(J+1)]^{1/2}\cdot(h/2\pi), \qquad (4.5)$$

$$J_{\mathbf{z}} = K\cdot(h/2\pi), \qquad (4.6)$$

где J — вращательное квантовое число полного момента количества движения, которое может принимать значения 0, 1, 2, 3, ..; К — квантовое число проекции момента количества движения на выбранное (обычно **z**) направление, которое может принимать значения: –J,…–1, 0, +1,…+ J; h — постоянная Планка.

Подстановка уравнения (4.5) в уравнение (4.2) приводит к следующим значениям вращательных энергетических уровней двухатомной молекулы:

$$E_{вр} = \boldsymbol{J}^2/2\boldsymbol{I} = [J\cdot(J+1)]\cdot[h^2/(8\pi^2 I)]. \qquad (4.7)$$

Отношение $h/(8\pi^2\cdot I)$ обозначают как $(c\cdot B_{\upsilon})$, где с — скорость света. При этом B_{υ} называют вращательной постоянной данной молекулы. Подстрочный индекс υ у вращательной постоянной указывает на колебательное квантовое число (оно принимает значения 0, 1, 2, 3 ….) и определяет колебательное состояние молекулы, для которого существует данный набор вращательных энергетических уровней. Именно B_{υ} (через момент инерции I) является источником информации о структуре молекулы. Тогда уравнение (4.7) можно представить в виде:

$$E_J = h\cdot c\cdot B_{[\upsilon]}[J\cdot((J+l)] \qquad (4.8)$$

или

$$T_{вр} = B_{\upsilon}\cdot[J\cdot(J+1)], \qquad (4.9)$$

где $T_{вр} = E_{вр}\cdot hc$ — вращательная энергия, выраженная в $см^{-1}$ (терм вращательный).

Вращательная постоянная B_{υ} в зависимости от выбранной геометрической модели молекулы вычисляется по-разному. Для модели жесткого ротатора, в которой $B_{\upsilon} = B_e$, вращательная постоянная B_e (в $см^{-1}$) двухатомной молекулы вычисляется по формуле:

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 cI} = \frac{27.98\cdot 10^{-40}}{I}, \qquad (4.10)$$

где $I = \mu\cdot r_e^2$ — момент инерции в $г\cdot см^2$. Величина B_e не учитывает изменение межъядерного расстояния для различных колебательных состояний молекулы.

В модели нежесткого ротатора молекула, в зависимости от отклонения межъядерного расстояния от равновесного, имеет различную колебательную энергию. С позиции квантовой механики энергия колебаний атомов в молекуле имеет определенные дискретные значения – колебательные уровни энергии, определяемые колебательным квантовым числом $\boldsymbol{\upsilon}$. С увеличением $\boldsymbol{\upsilon}$ расстояния между дискретными колебательными уровнями постепенно уменьшаются, т.е. они сходятся. При этом каждому колебательному уровню соответствует своё равновесное межъядерное расстояние r_{υ}. Поэтому величина B_{υ} зависит от колебательного квантового числа $\boldsymbol{\upsilon}$. Она уменьшается (из-за увеличения r_{υ} с ростом $\boldsymbol{\upsilon}$) в соответствии с уравнением:

$$B_{\upsilon} = B_e - \alpha_e(\boldsymbol{\upsilon} + \frac{1}{2}), \qquad (4.11)$$

где α_e — постоянная колебательно-вращательного взаимодействия, которая приводится в таблицах.

Можно показать, что уравнение (4.8) применимо не только для двухатомных молекул, но и для многоатомных линейных молекул и молекул типа сферического волчка. Используя уравнения 4.5 и 4.6, которые содержат условия квантование углового момента $\boldsymbol{J}$, и, отметив индексом $[\boldsymbol{\upsilon}]$ зависимость момента инерции I от колебательных квантовых чисел υ_1, υ_2, υ_3,… υ_n, получим квантовомеханическое выражение для энергии вращения линейных молекул:

$$E_{вр} = hc[B_{[\upsilon]}\cdot J\cdot(J+1)], \qquad (4.12)$$

где

$$B_{[\upsilon]} = [h/(8\pi^2 c)]\cdot(1/ I_{[\upsilon]}). \qquad (4.13)$$

Для симметричных и асимметричных волчков вращательные энергетические уровни молекул определяются выражениями —

для «вытянутого» симметричного волчка:

$$E = hc[B_{[\upsilon]}\cdot J\cdot(J+1)+(A_{[\upsilon]} - B_{[\upsilon]})K^2] \ (A>B), \qquad (4.14)$$

для «сплюснутого» симметричного волчка:

$$E = hc[B_{[\upsilon]}\cdot J\cdot(J+1)+(C_{[\upsilon]} - B_{[\upsilon]})K^2] \ (C<B), \qquad (4.15)$$

и для общего случая молекул типа асимметричного волчка:

$$E = hc[\frac{1}{2}(A_{[\upsilon]}+C_{[\upsilon]})\cdot J\cdot(J+1)+\frac{1}{2}(A_{[\upsilon]} - C_{[\upsilon]}\cdot)\cdot K^2], \qquad (4.16)$$

где $A_{[\upsilon]}$, $B_{[\upsilon]}$, $C_{[\upsilon]}$ — вращательные постоянные, J — вращательное квантовое число полного углового момента, K = 0, ±1,…, ±J — квантовое число проекции полного углового момента на некоторое направление в пространстве (как правило, ось **z**). Для молекул типа асимметричного волчка величина K может принимать нецелочисленные значения и тогда её нельзя рассматривать как квантовое число.

4.3. Микроволновые спектры двухатомных молекул. Вращательные переходы

Микроволновые спектры представляют собой зависимость степени пропускания (T) излучения через образец от волнового числа ($\bar{\nu}$), т.е. $T(\%) = f\{\bar{\nu}\ (см^{-1})\}$. В микроволновой спектроскопии, как и в любой спектроскопии, изучаются энергии переходов между состояниями ($\Delta E = h\cdot\nu$).

Правила отбора. Разрешенные переходы между вращательными энергетическими уровнями регламентируются правилами отбора, которые можно разделить на основные и специфические. В случае микроволновой спектроскопии поглощения и испускания основное правило отбора формулируется следующим образом: если молекула имеет постоянный дипольный момент, то она активна в микроволновой области. Поэтому молекулы типа сферического волчка и гомоядерные двухатомные молекулы не проявляются в чисто вращательном спектре поглощения. Можно ожидать, что вращательные спектры будут давать гетеро-

ядерные двухатомные молекулы, другие полярные молекулы типа симметричного волчка, если они вращаются «кувырком».

Специфическое правило отбора в спектрах поглощения (испускания) для двухатомной молекулы аналитически записывается следующим образом: **$\Delta J=\pm 1$**, т.е. разрешены переходы только между соседними энергетическими уровнями. Для двухатомной молекулы, согласно уравнению (4.12) и этому правилу отбора **$\Delta J=\pm 1$**, различие в энергиях двух соседних уровней будет равно:

$$\Delta E = E_{J+1} - E_J = hc[B_v\cdot(J+1)\cdot(J+2)] - hc[B_v\cdot J\cdot(J+1)] = 2hc\cdot B_v\cdot(J+1) \quad (4.17)$$

Положение полос ($см^{-1}$) в спектре, отвечающих условию $\Delta E = h\cdot\nu = h\cdot c\cdot\bar{\nu}$ и соответствующих переходам между соседними вращательными уровнями, определяется из выражения:

$$\bar{\nu}(J) = 2B_v\cdot(J+1)\ (см^{-1}) . \quad (4.18)$$

На рис. 4.5 показаны разрешенные переходы между вращательными уровнями в спектре поглощения двухатомной молекулы (v = const).

Из уравнения (4.9) и рис. 4.5 можно сделать следующие выводы. Расстояние между соседними вращательными состояниями отвечают величинам $2B_v$, $4B_v$, $6B_v$ и т.д. Вращательные уровни с увеличением J расходятся. Расстояние между соседними линиями во вращательном спектре одинаково и первая линия находится при $\bar{\nu} = 2\cdot B_v$:

$$\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}(J+1) - \bar{\nu}(J) = 2B_v\cdot(J+2) - 2B_v\cdot(J+1) = 2B_v\ (см^{-1}) . \quad (4.19)$$

На рис. 4.6 приведена запись вращательного спектра

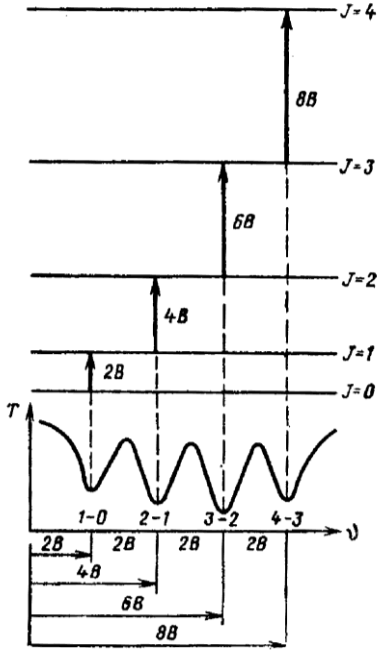


Рис. 4.5. Система энергетических уровней и вращательный спектр поглощения двухатомной молекулы

поглощения паров HCl в длинноволновой ИК-области.

При прецизионной записи вращательных спектров наблюдается уменьшение расстояний между соседними полосами поглощения с ростом J. Это вызвано тем, что реальные вращательные состояния расположены ниже, чем это следует из формулы (4.1) для жесткого ротатора. В модели нежесткого (колеблющегося) ротатора этот эффект учитывается через постоянную центробежного растяжения D_υ. Величина D_υ отражает изменение межъядерного расстояния при вращении. Более точно уровни вращательной энергии для нежесткого ротатора представляются выражением:

$$E_\upsilon = hc[B_\upsilon \cdot J \cdot (J+1) - D_\upsilon \cdot J^2 \cdot (J+1)^2] \, . \qquad (4.20)$$

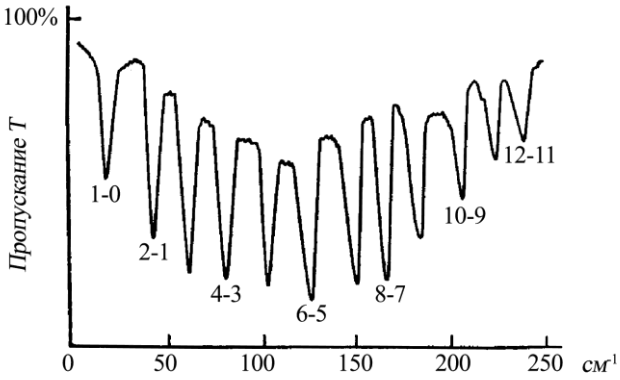


Рис. 4.6. Вращательный спектр поглощения молекулы HCl

Величина D_υ имеет порядок 10^{-6} см$^{-1}$ (при B_υ около 1-2 см$^{-1}$) и поэтому поправка на центробежное растяжение сказывается только при больших значениях J (20 и более). У легких молекул D_υ надо учитывать при меньших J (табл. 4.1).

Вращательные спектры комбинационного рассеяния (КР) позволяют получить ту же информацию об энергетических уровнях молекул, что имеет место при исследовании вращательных спектров поглощения и испускания в микроволновом диапазоне. При этом не требуется, чтобы молекула обладала дипольным моментом. Обычно КР-спектры наблюдаются, когда энергия кванта света, взаимодействующего с моле-

кулой ($E = hc\,\bar{\nu}_0$), меньше энергии электронного возбуждения молекулы, т.е. $E_{эл} > hc\,\bar{\nu}_0$. В противном случае возникнет флуоресценция, во много раз превосходящая по своей интенсивности спектр комбинационного рассеяния, и закроет его.

Для получения спектра КР вещество облучают монохроматическим излучением видимой области спектра. Его большая часть проходит через вещество без изменения, а небольшая доля (порядка 10^{-5}) рассеется по различным направлениям по отношению к падающему излучению В рассеянном излучении будут наблюдаться частоты исходного излучения $\bar{\nu}_0$ (релеевское рассеяние) и с изменением частоты $\bar{\nu}_0 \pm \bar{\nu}_1$ (комбинационное рассеяние). Низкочастотные КР-линии принято называть стоксовыми, а высокочастотные — антистоксовыми.

Таблица 4.1

Вращательные постоянные и межъядерные расстояния ряда двухатомных молекул в основном электронном состоянии

Молекула	B_e, $см^{-1}$	r_e, Å	α_e, $см^{-1}$	$D_e \cdot 10^6$, $см^{-1}$
H_2	60.86	0.741	3.07	46600
H_2^+	29.95	1.057	1.59	19900
HF	20.96	0.917	0.796	2153
HCl	10.59	1.275	0.307	532
HBr	8.471	1.414	0.233	346
HI	6.511	1.609	0.169	206
LiF	1.345	1.564	—	—
CsI	0.0236	3.315	—	—
N_2	1.998	1.098	0.017	5.48
O_2	1.445	1.207	0.016	5.0
F_2	0.8902	1.413	0.014	3.3
I_2	0.0374	2.665	0.0001	0.005
Mg_2	0.1480	3.890	0.0013	0.33
Ca_2	—	4.28	—	—
Xe_2	0.0134	4.37	0.0003	0.02
Cs_2	0.0117	4.65	—	—

Основное ***правило отбора*** для вращательных спектров КР гласит: если молекула обладает анизотропной поляризуемостью, то она актив-

на, т.е. наблюдается в микроволновом спектре. Физический смысл поляризуемости можно представить следующим образом. В молекуле, находящейся во внешнем электрическом поле напряженностью $\boldsymbol{E}$ происходит смещение электронной плотности по отношению к положительному заряду ядерного остова.

Оно изменяет электронную конфигурацию молекулы и, следовательно, её дипольный момент. Наведенный при этом дипольный момент определится как $\mu_{нав} = \alpha \cdot \boldsymbol{E}$, где α — поляризуемость. Для электронной оболочки, близкой по форме к сферической, поляризуемость можно считать пропорциональной кубу радиуса этой оболочки $\alpha \approx r^3$. Например, поляризуемость атома ксенона больше, чем атома гелия. Здесь две причины. Размер электронного облака атома ксенона больше, чем атома гелия. Кроме того, внешние электроны атома ксенона слабее связаны с ядром, чем для атома гелия. Для атомов и для молекул типа сферического волчка поляризуемость изотропна, т.е. не зависит от направления приложенного электрического поля из-за сферической симметрии электронной оболочки относительно остова и они не активны во вращательных спектрах КР. Однако, для большинства молекул поляризуемость зависит от направления приложенного поля относительно направления связи (для двухатомных молекул) или относительно оси симметрии (вращения) для многоатомных молекул. Поэтому здесь поляризуемость анизотропна. Например, для молекулы водорода поляризуемость вдоль связи $\alpha_{\parallel}$ больше, чем перпендикулярно связи $\alpha_{\perp}; \alpha_{\parallel} > \alpha_{\perp}$. Известно, что молекулы водорода проявляются в спектрах КР, хотя в эмиссионных и абсорбционных спектрах они не активны. Молекула метана имеет изотропную поляризуемость и не имеет дипольного момента, поэтому она не проявляется как в спектрах поглощения и испускания, так и в спектрах комбинационного рассеяния — она является прозрачной во вращательных спектрах. Тем не менее, преимущество метода КР заключается в том, что он позволяет исследовать многие молекулы «недоступные» для эмиссионной и абсорбционной спектроскопии.

Специфическое правило отбора для спектров КР имеет вид: $\boldsymbol{\Delta J = 0}$ (релеевское рассеяние), $\boldsymbol{\Delta J = +2}$ (стоксовые линии) и $\boldsymbol{\Delta J = -2}$ (антистоксовые линии) (рис. 4.7).

Согласно правилу отбора $\boldsymbol{\Delta J = \pm 2}$ для двухатомной молекулы (не путать с правилом отбора для вращательного спектра поглощения, или испускания, $\Delta J = \pm 1$) находим:

$$\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}\,(J+2) - \bar{\nu}\,(J) = 2\,B_v\cdot(J+3) - 2\,B_v\cdot(J+1) = 4\,B_v \quad (см^{-1})\,. \quad (4.21)$$

Характерно, что первая вращательная линия находится на расстоянии $6B_v$ от возбуждающей линии с частотой $\bar{\nu}_0$, а расстояние между соседними линиями вращательной структуры составляет $4B_v$ (рис. 4.7). Разрешение линий в спектре КР возможно лишь в том случае, если $4B_v$ составляет, по крайней мере, ~0.1 $см^{-1}$.

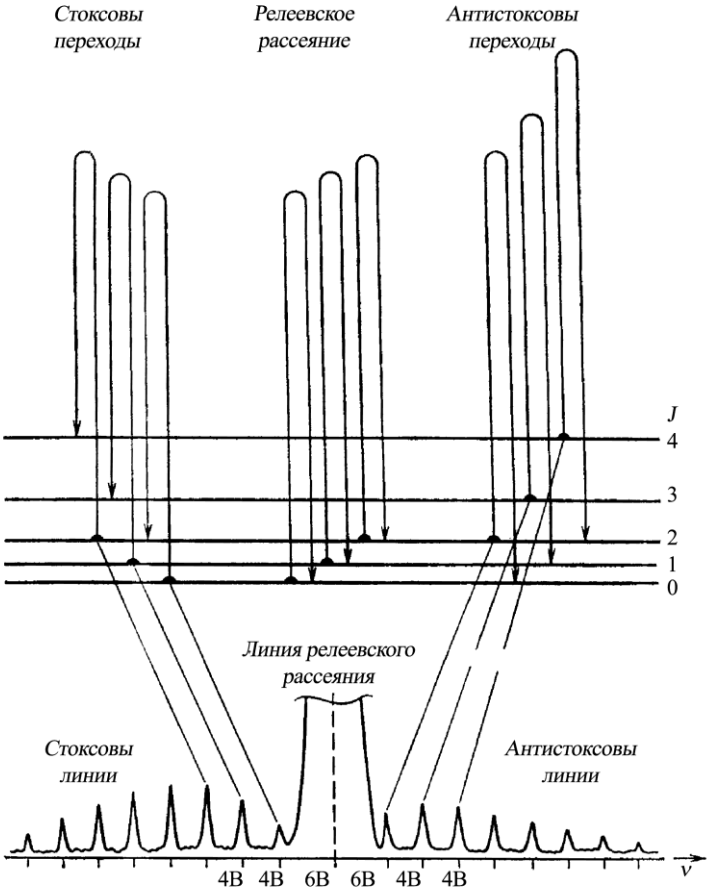


Рис. 4.7. Схема образования вращательного спектра комбинационного рассеяния

4.4. Интенсивность линий вращательного спектра

До сих пор рассматривалась отдельно взятая изолированная молекула, её вращательные энергетические уровни и переходы между ними. Экспериментально же изучают вращательные спектры (переходы) для большой совокупности молекул (вещества) и из них определяют молекулярные постоянные для отдельно взятой молекулы. При этом не учитывается межмолекулярное взаимодействие.

Молекулы всегда (кроме температуры абсолютного нуля $T \rightarrow 0K$) находятся в тепловом движении и при соударениях постоянно обмениваются энергией, т.е. осуществляется распределение молекул по всем возможным энергетическим состояниям. Для равновесных условий можно записать статистический закон распределения Больцмана:

$$N_i = (N/\Sigma g_i \cdot e^{-E_i/kT}) \cdot g_i \cdot e^{-E_i/kT}, \qquad (4.22)$$

где N_i — число молекул в данном энергетическом состоянии с энергией E_i; N — общее число молекул; g_i — степень вырождения (или статистический вес) состояния с энергией E_i; k — постоянная Больцмана, T — температура в K.

Число молекул, находящихся в данном энергетическом состоянии («заселенность состояния или уровня энергии»), зависит от температуры вещества, энергии и степени вырождения состояния.

Распределение молекул по состояниям обычно представляется в виде отношения заселенности данного состояния к заселенности основного состояния, и тогда распределение Больцмана (4.22) приобретает более простой вид:

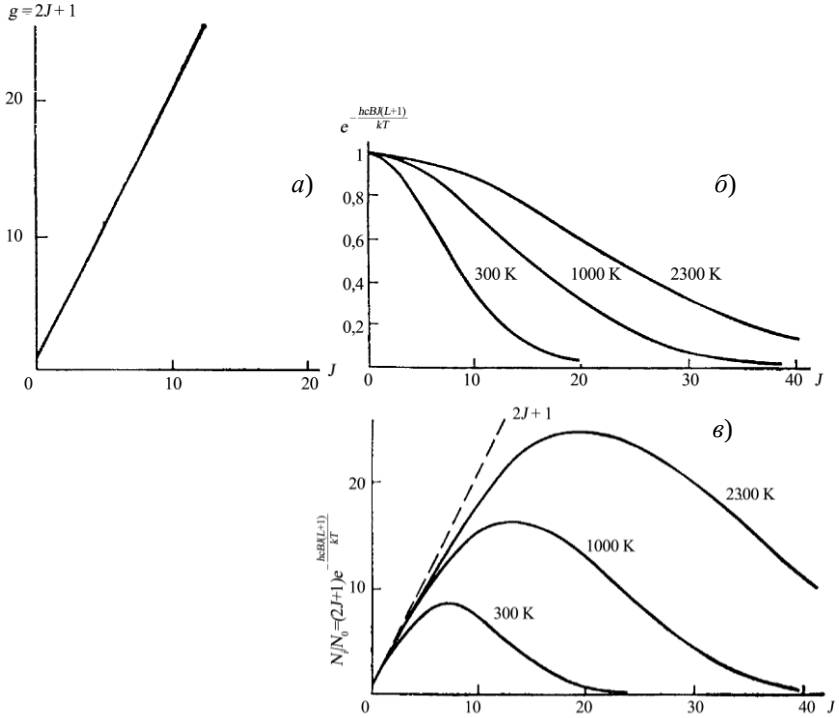
$$N_i / N_0 = g_i / \{g_0 \cdot e^{-(E_i - E_o)/kT}\}. \qquad (4.23)$$

Распределение молекул по вращательным состояниям имеет сложный вид из-за того, что вращательные состояния вырождены. Статистический вес вращательного состояния с квантовым числом J равен $g_i = 2J+1$. Тогда формулу (4.23) можно представить как

$$N_i = N_o(2J+1) \cdot e^{-(E_i - E_o)/kT}. \qquad (4.24)$$

На рис. 4.8 приведены графики зависимости статистического веса g_i (рис. 4.8а), больцмановского множителя $e^{-hcBJ(J+1)/kT}$ (рис. 4.8б) и относительной заселенности N_i/N_o (рис. 4.8в) от J для вращательных состояний молекулы CO при комнатной температуре 298 K и температурах 1000 и

2300 К. Максимум заселенности для CO при комнатной температуре приходится на состояние в области J = 7. С повышением температуры максимум расширяется, повышается и смещается в сторону больших значений J, как видно на рис. 4.8в. Максимум заселенности состояния зависит и от природы молекулы, точнее ее вращательной постоянной: чем



меньше B, тем при больших значениях J будет максимум заселенности.

Рис. 4.8. Графики статистического веса (*а*); больцмановского фактора (*б*) и относительной заселенности вращательных уровней энергии (*в*) молекулы CO в зависимости от вращательного квантового числа J

Абсолютные значения заселенности вращательных состояний определяются по формуле (4.24). В этом случае (рис. 4.9) кривые распреде-

ления пересекаются, а площадь под ними остается постоянной, так как она пропорциональна общему числу молекул.

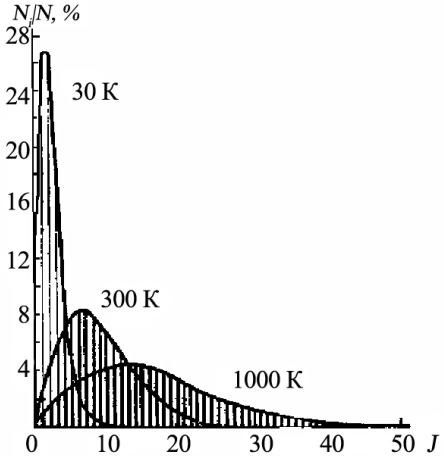


Рис. 4.9. Абсолютная заселенность вращательных состояний молекулами CO при различных температурах. Общее число молекул принято за 100%

Зависимость интенсивности линий вращательного спектра поглощения от температуры определяется заселенностью состояний. При этом статистический вес берется как средняя величина от статистических весов обоих состояний, между которыми происходит переход:

$$[(2J_к+1) +(2J_{к+1}+1)]/2 = $$
$$=J_к+J_{к+1}+1 = 2J+2. \quad (4.25)$$

Таким образом, интенсивность линий поглощения можно представить в виде уравнения:

$$I_{погл} = \nu(2J+2) \times$$
$$\times e^{-hcBJ(J+1)/kT}\cdot const. \quad (4.26)$$

При малых значениях J интенсивность линий вращательной структуры определяется главным образом членом 2J+2 и частотой ν, т.е. она возрастает с увеличением J, однако при больших значениях главенствующую роль начинает играть экспоненциальный член, и интенсивность линий начинает убывать. Значение J для максимума интенсивности можно приближенно оценить, продифференцировав выражение (31) по J и приравняв dN_i/dJ нулю:

$$J_{макс} = \sqrt{\frac{kT}{2Bhc}} - \frac{1}{2} = 0.6\sqrt{\frac{T}{B}} - \frac{1}{2}. \quad (4.27)$$

Например, для молекулы CO и CsI, со значительно отличающимися вращательными постоянными, при комнатной температуре максимумы интенсивности приходятся на область около J=7 и 65 соответственно.

Задачи к теме «Микроволновая спектроскопия»

1. Рассчитайте с точностью до трех значащих цифр положение в $см^{-1}$ первых пяти линий вращательного спектра поглощения молекулы $^{12}C^{16}O$, расположенного в длинноволновой ИК-области спектра, если известно межъядерное расстояние r_0=1.13 Å. Изобразите схему вращательных уровней и спектр. В каком направлении будет смещена система уровней и спектр для изотопозамещенной молекулы $^{13}C^{16}O$?

2. Рассчитайте с точностью до трех значащих цифр положение в $см^{-1}$ первых пяти линий вращательного спектра поглощения молекулы $H^{37}Cl$ в длинноволновой ИК-области, если межъядерное расстояние r_0=1.27 Å. Нарисуйте схему вращательных уровней, возможные переходы между ними и спектр. В каком направлении будет смещена система уровней и спектр для изотопозамещенной молекулы $H^{35}Cl$?

3. Рассчитайте с точностью до трех значащих цифр положение в $см^{-1}$ первых пяти линий вращательного спектра поглощения молекулы $D^{35}Cl$ в длинноволновой ИК-области, если межъядерное расстояние r_0=1.27 Å. Изобразите схему вращательных уровней, возможные переходы между ними и спектр. В каком направлении будет смещена система уровней и спектр для изотопозамещенной молекулы $D^{37}Cl$?

4. Рассчитайте положение в (Å) первых трех линий (стоксовых и антистоксовых) вращательного КР-спектра молекулы O_2 от возбуждающей линии ртути $\lambda_{возд}$=4358 Å. Межъядерное расстояние r_0=1.21 Å. Изобразите систему вращательных уровней, схему переходов и спектр комбинационного рассеяния.

5. Постройте систему первых четырех вращательных состояний молекулы HF, используя таблицу 4.1 молекулярных постоянных. Основываясь на правилах отбора ΔJ, рассчитайте и изобразите схему ИК- и КР-вращательных спектров (в $см^{-1}$).

6. Постройте систему первых четырех вращательных состояний молекулы HCl, используя таблицу 4.1 молекулярных постоянных. Основываясь на правилах отбора ΔJ, рассчитайте и изобразите схему ИК- и КР-вра-щательных спектров (в $см^{-1}$).

7. Постройте систему первых пяти вращательных состояний молекулы HBr, используя таблицу 4.1 молекулярных постоянных. Основываясь на правилах отбора ΔJ, рассчитайте и изобразите схему ИК- и КР-вращательных спектров (в $см^{-1}$).

8. Постройте систему первых пяти вращательных состояний молекулы HI, используя таблицу 4.1 молекулярных постоянных. Основываясь на правилах отбора ΔJ, рассчитайте и изобразите схему ИК- и КР-вращательных спектров (в $см^{-1}$).

9. Постройте систему первых пяти вращательных состояний молекулы NO, используя таблицу 4.1 молекулярных постоянных. Основываясь на правилах отбора ΔJ, рассчитайте и изобразите схему ИК- и КР-вращательных спектров (в $см^{-1}$).

10. Постройте систему первых пяти вращательных состояний молекулы SO, используя таблицу 4.1 молекулярных постоянных. Основываясь на правилах отбора ΔJ, рассчитайте и изобразите схему ИК- и КР-вращательных спектров (в $см^{-1}$).

11. Постройте систему первых пяти вращательных состояний молекулы CO, используя таблицу 4.1 молекулярных постоянных. Основываясь на правилах отбора ΔJ, рассчитайте и изобразите схему ИК- и КР-вращательных спектров (в $см^{-1}$).

12. Волновые числа первых трех линий вращательного спектра поглощения молекулы $H^{35}Cl$ в длинноволновой ИК-области равны 20.88; 41.74 и 62.58 $см^{-1}$. Определите вращательную постоянную B_0 (в $см^{-1}$), момент инерции I_0 (в $г \cdot см^2 \cdot 10^{-40}$) и межъядерное расстояние r_0 (в Å) с точностью до трех значащих цифр.

13. Волновые числа первых трех линий вращательного спектра окиси углерода $^{12}C^{16}O$ равны 3.85; 7.69 и 11.53 $см^{-1}$. Определите вращательную постоянную B_0 (в $см^{-1}$), момент инерции I_0 (в $г \cdot см^2 \cdot 10^{-40}$) и межъядерное расстояние r_0 (в Å) с точностью до двух значащих цифр.

14. Во вращательном КР-спектре окиси углерода, возбуждаемом линией ртути $\lambda_{возд}$=4358 Å (ν = 22944.5 $см^{-1}$), получены линии со следующими волновыми числами: 22933.0; 22925.3; 22917.6; 22909.9. Определите вращательную постоянную B_0, момент инерции I_0 и межъядерное расстояние r_0.

15. Во вращательном КР-спектре водорода наблюдаются линии со следующими смещениями $\Delta\nu$ относительно возбуждающей линии: 354.38; 587.06; 814.41 и 1034.65 $см^{-1}$. Рассчитайте вращательную постоянную B_0, момент инерции I_0 и межъядерное расстояние r_0, пренебрегая эффектом центробежного растяжения.

16. Во вращательном КР-спектре дейтероводорода (HD) наблюдаются линии со следующими смещениями относительно возбуждающей

линии: 267.09; 443.08; 616.09 и 784.99 $см^{-1}$. Рассчитайте вращательную постоянную B_0, момент инерции I_0 и межъядерное расстояние r_0, пренебрегая эффектом центробежного растяжения.

17. Во вращательном КР-спектре дейтерия наблюдаются линии со следующими смещениями $\Delta\nu$ относительно возбуждающей линии: 179.06; 297.52; 414.66 и 529.91 $см^{-1}$. Рассчитайте вращательную постоянную B_0, момент инерции I_0 и межъядерное расстояние r_0, пренебрегая эффектом центробежного растяжения.

18. Во вращательном КР-спектре паров HF наблюдаются следующие стоксовы линии: $\Delta\nu$ ($см^{-1}$) 123.5; 205.5; 287.0 и 368.5. Определите вращательную постоянную B_0, момент инерции I_0 и межъядерное расстояние r_0 молекулы HF.

19. В микроволновом спектре поглощения $D^{81}Br$ измерены следующие линии вращательных переходов

Переход J' – J''	Волновые числа, $см^{-1}$
1←0	8.49083
2←1	16.9795
3←2	25.4640
4←3	33.942
5←4	42.411
6←5	50.870
7←6	59.317

Определите вращательные постоянные (в $см^{-1}$) B_0 и D_0, связанные с волновыми числами линий через выражение

$$\nu = 2B_\upsilon\cdot(J+1) - 4D_\upsilon\cdot(J+1)^3.$$

Для упрощения расчетов можно рассматривать зависимость $\nu/(J+1)$ от $(J+1)^2$. Определите также межъядерное расстояние r_0 и примерное значение вращательного квантового числа J для наиболее интенсивной линии при температурах 200 и 300 K. Атомный вес D = 2.014102; ^{81}Br = = 80.916292.

20. В микроволновом спектре поглощения паров монобромида висмута найдены следующие линии поглощения, отнесенные к колебательному состоянию υ=1 одной из изотопных модификаций молекулы $Bi^{81}Br$.

Переход J’ – J’’	Частота, МГц
27←26	69621.000
28←27	72198.205
…	…
36←35	92810.040
37←36	95385.695
38←37	97961.170
39←38	100536.450

Определите вращательные постоянные B_1 и D_1 (в $см^{-1}$), связанные с волновыми числами линий через выражение

$$\nu = 2B_{\upsilon}\cdot(J+1) - 4D_{\upsilon}\cdot(J+1)^3.$$

(Для упрощения расчетов можно поделить левую и правую часть на (J+1)). Определите также r_1. Атомный вес ^{209}Bi = 208.9804; ^{79}Br = = 78.9183.

21. Определите максимально заселенные вращательные состояния для молекул O_2 и I_2 при температурах 10, 300, 1000 К. Необходимые молекулярные характеристики возьмите из таблицы 4.1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Драго Р. Физические методы в химии. В 2-х частях. — М.: Мир, 1981.
2. Эткинс П. Физическая химия. Ч. 2. — М.: Мир, 1980. — 584 с.
3. Мальцев А.А. Молекулярная спектроскопия. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1980. — 272 с.
4. Тюлин В.И. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул: Введение в теорию. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1987. — 208 с.

— ГЛАВА V —

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

5.1. Общие сведения

Колебательные спектры связаны с переходами между дискретными энергетическими уровнями, возникающими при колебаниях атомных ядер относительно равновесных положений. Уровни или колебательные состояния определяются строением молекулы и могут быть найдены теоретически решением соответствующей квантово-механической задачи с использованием уравнения Шредингера.

Экспериментально в колебательной спектроскопии исследуют качественный и количественный состав электромагнитного излучения при помощи трёх основных методов: в процессе его поглощения, испускания или комбинационного рассеяния. Поглощенное или испущенное электромагнитное излучение располагается в инфракрасной части (ИК-области) спектра, начиная с красного края видимой его области. Получаемые при этом спектры называют инфракрасными спектрами, а колебательная спектроскопия носит название инфракрасной (ИК-спектроскопии). Инфракрасную область электромагнитного излучения (от 0.7 до 500 мкм или от 14300 до 20 $см^{-1}$) обычно делят на ближнюю (от 14300 до 3600 $см^{-1}$), среднюю, т.н. фундаментальную (3600–300 $см^{-1}$), и дальнюю (300–20 $см^{-1}$). Однако эти границы весьма условны.

При облучении вещества монохроматическим излучением видимой области от 0.4 до 0.7 мкм можно наблюдать спектры комбинационного рассеяния (КР) или КР-спектры. Большая часть этого излучения проходит через вещество без изменения интенсивности, а небольшая его доля (порядка 10^{-5}) рассеивается по различным направлениям. КР-спектр образует излучение, рассеянное под прямым углом к направлению падающего света.

Тепловое ИК-излучение впервые было обнаружено Уильямом Гершелем в конце XVIII в. ИК-спектры поглощения молекул были получены

лишь в начале XX в, а эффект комбинационного рассеяния света веществом был экспериментально открыт Л.И. Мандельштамом и Г.С. Ландсбергом в СССР, а также независимо индийскими учёными Ч.В. Раманом и К.С. Кришнаном в 1928 г. В связи с последним в зарубежной литературе КР-спектры обычно называют Раман-спектрами.

Ниже перечислены основные задачи, которые позволяет решать колебательная спектроскопия.

1. Идентификация веществ, т.е. качественный анализ веществ по спектрам известных соединений.
2. Структурно-групповой (функциональный) анализ, определение строения молекул.
3. Количественный анализ веществ, определение состава смесей.
4. Определение структуры энергетических состояний (колебательных уровней) молекул и связанных с ними молекулярных постоянных: межъядерных расстояний, частот колебаний, энергий диссоциации.
5. Исследование кинетики химических реакций, оценка времен жизни молекул в возбужденных состояниях и определение путей их деградации.
6. Дистанционное определение состава и температуры газовых сред, в том числе пламени, плазмы, атмосферы небесных тел, газов, загрязняющих атмосферу и т.д.

Молекула относится к системам, поведение которых хорошо описывается классической механикой. Исходя из классической модели молекулы, проводятся расчеты не только частот и форм колебаний — прямая колебательная задача, но и силовых постоянных в выражении для потенциальной энергии U(q) — обратная колебательная задача. Современная квантовая теория позволяет рассчитать колебательный спектр, исходя из заданной структуры и силовых постоянных. Однако обратная задача — расчет структуры из полученного спектра, не всегда решается.

5.2. Физические основы метода

5.2.1. Колебательные состояния двухатомных молекул. Молекула, как атомная конструкция, имеет три формы движения: колебательную (смещение атомов относительно центра тяжести), вращательную (вращение вокруг осей) и поступательную (перемещение в пространстве). При изучении колебательных состояний не рассматривают посту-

пательное движение, характеризующееся 3 независимыми переменными или поступательными степенями свободы, и вращение молекулы как целого, характеризующееся 2 (в случае линейных молекул) или 3 (в случае нелинейных молекул) вращательными степенями свободы. Поэтому число независимых колебаний (n) определяется для линейной молекулы, содержащей N атомов, как $n = 3N - 5$, а для нелинейной: $n = 3N - 6$. При этом n соответствует числу **колебательных степеней свободы**. Для двухатомной молекулы число независимых параметров равно $n = 3N - 5 = 1$, т.е. её колебательное состояние характеризуется одним параметром — межъядерным расстояние r. Таким образом, единственным типом (модой) колебаний в двухатомной молекуле является растяжение и сжатие связи. Колебания двухатомной молекулы можно представить как смещение атомов с массой m_1 и m_2, связанных пружиной с «силовой постоянной» k_e относительно положения равновесия. Или, что то же самое, как колебание одного атома с приведённой массой $\mu = m_1 \cdot m_2/(m_1 + m_2)$, присоединённого пружиной к телу с бесконечной массой (массивной стенке). При этом атомы имеют постоянную частоту ν (или волновое число ω_e) колебаний; $\omega_e = \nu/c$. Такая система, в которой совершаются постоянные незатухающие колебания, называется гармоническим осциллятором. Пружина в данном случае символизирует химическую связь, а её длина отражает межъядерное расстояние r в молекуле.

Для гармонического осциллятора изменение потенциальной энергии U(q) в зависимости от расстояния r между ядрами двухатомной молекулы описывается уравнением:

$$U(q) = 1/2 \cdot k_e \cdot (r - r_e)^2, \qquad (5.1)$$

где $q = r - r_e$ — отклонение межъядерного расстояния от равновесного, k_e — силовая постоянная, характеризующая прочность химической связи, которую можно представить как вторую производную функции потенциальной энергии в точке равновесия:

$$k_e = (d^2U/dr^2) . \qquad (5.2)$$

Из уравнений (5.1) и (5.2) можно найти частоту ν или волновое число ω_e колебаний:

$$\omega_e = \nu/c = (1/2\pi c)(k_e/\mu)^{1/2}. \qquad (5.3)$$

В реальной молекуле атомы совершают ангармоничные колебания. Поэтому для вычисления потенциальной энергии при колебаниях ато-

мов вместо уравнения (5.1) используют эмпирическое уравнение (потенциал) Морзе:

$$U(q) = D_e(1 - e^{-\beta q})^2, \quad (5.4)$$

где D_e — глубина минимума потенциальной энергии. Коэффициент β связан с «шириной» потенциальной кривой (рис.1) и находится из выражения:

$$\beta = \omega_e \cdot (2\pi^2 \cdot \mu \cdot c/D_e \cdot h)^{1/2}. \quad (5.5)$$

Для приближенных расчетов можно использовать значение β = $= 0.12177 \cdot \omega_e \cdot (\mu/D_e)^{1/2}$, где μ – приведённая масса в углеродных единицах, D_e — в $см^{-1}$, а значения $q = (r - r_e)$ в Å . D_e и β являются эмпирическими параметрами. Следует отметить, что эти соотношения имеют ограниченное применение.

Зависимость потенциальной энергии U(q) от межъядерного расстояния и колебательные уровни двухатомной молекулы для ангармонического осциллятора представлена на рис. 5.1. Энергия (функция) имеет минимум, соответствующий равновесной длине связи $r = r_e$. При сближении ядер, слева от минимума, энергия U(q) резко повышается. Справа от минимума кривая поднимается, а затем переходит в горизонталь, когда длина связи становится настолько большой, что атомы перестают взаимодействовать друг с другом и переходят в свободное состояние. Вблизи r_e потенциальная энергия изменяется по параболе, как и для гармонического осциллятора (описывается уравнением 5.1).

По классической теории (уравнения 5.1 и 5.4) энергия колебаний атомов может принимать любые значения, начиная с нуля. Однако молекула, как микросистема, описываемая законами квантовой механики, имеет дискретные колебательные уровни энергии.

Полную энергию молекулы E можно представить в виде суммы отдельных видов энергии:

$$E = E_{эл} + E_{кол} + E_{вр}, \quad (5.6)$$

где $E_{эл}$ — электронная энергия молекулы, $E_{кол}$ — энергия колебания атомов молекулы (колебательная энергия), $E_{вр}$ — энергия вращения молекулы. В приближении Борна – Оппенгеймера $E_{эл} >> E_{кол} >> E_{вр}$, и полную молекулярную волновую функцию Ψ можно представить произведением трёх волновых функций:

$$\Psi = \Psi_{эл} \cdot \Psi_{кол} \cdot \Psi_{вр}, \quad (5.7)$$

где $\Psi_{эл}$, $\Psi_{кол}$ и $\Psi_{вр}$ — электронная, колебательная и вращательная волновые функции.

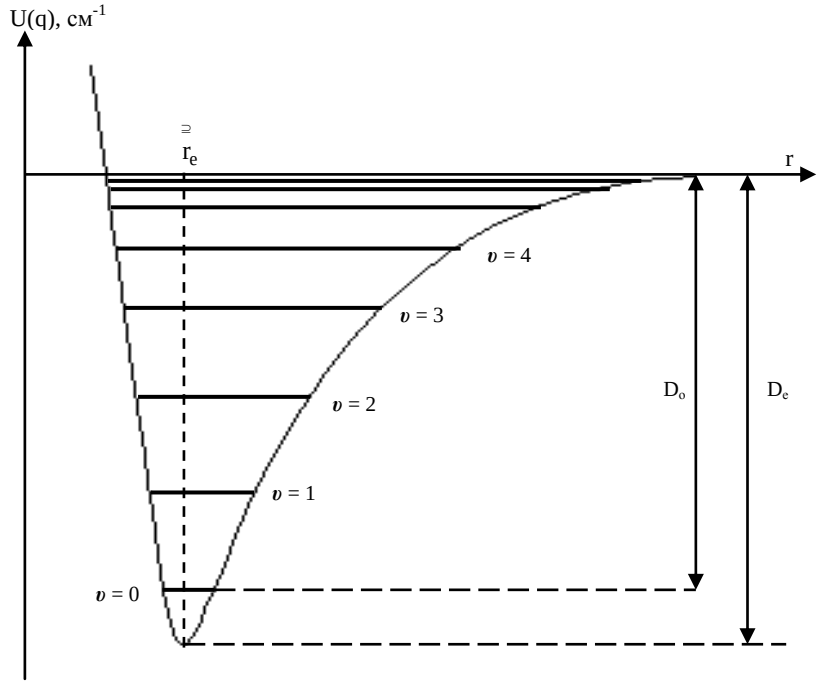


Рис. 5.1. Кривая потенциальной энергии U(q) и колебательные уровни двухатомной молекулы

Это позволяет решить уравнение Шредингера отдельно для электронной, колебательной и вращательной волновых функций (состояний). Для гармонических колебаний (5.1) решение уравнения Шредингера приводит к следующим значениям колебательных уровней молекулы:

$$E_{\upsilon} = h\nu\cdot(\upsilon + 1/2) = h\cdot c\cdot\omega_e\cdot(\upsilon + 1/2), \quad \upsilon = 0, 1, 2,..., \qquad (5.8)$$

где ω_e — частота колебаний атомов (колебательная постоянная) молекулы в $см^{-1}$, υ = 0, 1, 2, 3… — колебательное квантовое число, h — постоянная Планка, c — скорость света. Здесь частота колебаний (или волновое число) атомов ω_e связано с силовой постоянной и приведённой массой также уравнением (5.3).

Основной вывод, который следует из уравнения (5.8): для гармонических колебаний уровни энергии дискретны и равноудалены друг от друга.

Для ангармонических колебаний (уравнение 5.4) уровни колебательной энергии двухатомной молекулы определяются соотношением:

$$E_{\upsilon} = h \cdot c \cdot [\omega_e \cdot (\upsilon + 1/2) - \omega_e \cdot x_e \cdot (\upsilon + 1/2)^2] , \qquad (5.9)$$

где x_e — коэффициент ангармоничности колебаний ($см^{-1}$) ($\omega_e >> \omega_e \cdot x_e > 0$). Принято в качестве характеристики ангармоничности колебаний использовать величину $\omega_e \cdot x_e$ и поэтому ω_e в уравнение (5.9) за скобки не выносится.

Из уравнения (5.9) следует, что для ангармонических колебаний уровни энергии также дискретны, но с увеличением колебательного квантового числа энергетические уровни сходятся. Причем ω_e зависит от приведённой массы μ и силовой постоянной связи k_e согласно уравнению (5.3).

Поскольку взаимодействие между атомами в молекуле имеют электрическую природу, масса атомов с одинаковым зарядом практически не влияет на вид кривой U(q) (рис. 5.1). Поэтому D_e для изотопозамещённых молекул (например, для ^1HCl и ^2HCl) будет одинаковой. Однако при изотопном замещении происходит смещение колебательных уровней энергии и поэтому изменяется энергия диссоциации D_o. Для более тяжёлой молекулы уровни располагаются ниже и D_o для неё больше.

Как видно из рис 5.1, энергия диссоциации D_e является теоретической величиной и соответствует разнице между двумя крайними состояниями молекулы: состоянием двух невзаимодействующих атомов и гипотетическим состоянием молекулы с нулевой колебательной энергией ($r \rightarrow r_e$). Она связана с экспериментально определяемой величиной энергии диссоциации D_o уравнением:

$$D_e = D_o + h \cdot c \cdot [\, 1/2 \cdot \omega_e - 1/4 \cdot \omega_e \cdot x_e] . \qquad (5.10)$$

Энергия диссоциация химической связи представляет собой важную молекулярную константу. Расстояния между колебательными уровнями энергии $\Delta E_{\upsilon} = E_{\upsilon+1} - E_{\upsilon}$ стремятся к нулю при приближении, когда энергия уровня стремится к своему максимальному значению $E(\upsilon_{макс})$. Это позволяет рассчитать энергию D_e по уравнению:

$$D_e = E(\upsilon_{макс}) \approx \omega_e^2/(4 \cdot \omega_e \cdot x_e) . \qquad (5.11)$$

По этой формуле можно рассчитать величину D_e с ошибкой порядка 20%.

5.2.2. Колебательные состояния многоатомных молекул. В случае многоатомных молекул также прибегают к представлениям классической механики, а при квантово-химических расчетах используют приближение Борна – Оппенгеймера. Все это упрощает задачу нахождения энергии колебательных состояний молекулы.

Ядра атомов многоатомной молекулы также представляются системой шариков, связанных пружинками. Шарики совершают около положения равновесия (минимума потенциальной энергии) сложные колебательные движения. Поэтому при рассмотрении молекулы, состоящей из N-атомов, вводят понятие нормальных координат, изменение которых приводит к нормальным колебаниям Q_i. Каждая из нормальных координат является линейной комбинацией естественных колебательных координат q_i (т. е. изменений межъядерных расстояний и углов) и полностью характеризует смещение ядер относительно равновесных положений в каком-то одном основном колебательном состоянии. Число нормальных координат и, соответственно, нормальных колебаний также определяется колебательными степенями свободы $n = 3N - 5$ для линейной и $n = 3N - 6$ для нелинейной молекул, где N — число атомов в многоатомной молекуле. Каждое из $n = 3N - 6$ нормальное колебание Q_i представляется своей собственной диаграммой потенциальной энергии, подобно показанной на рис. 5.1, но в этом случае абсциссой является нормальная координата, а не межатомное расстояние. При нормальном колебании Q_i все колебательные координаты q_i изменяются во времени независимо друг от друга с одной и той же частотой ν_i, которая называется частотой данного нормального колебания, и отличаются только амплитудами Q_{io} колебаний. Классическая механика позволяет рассчитать как частоты нормальных колебаний, так и направления и величины смещения ядер-шариков, если из эксперимента известно их расположение в пространстве для равновесного состояния и силовые постоянные пружинок.

Среди нормальных колебаний могут встретиться два (максимум три) нормальных колебания с одинаковыми частотами. Такие колебания называются соответственно дважды или трижды вырожденными.

Для обозначений нормальных колебаний используют наглядные формы движений атомов и групп и соответствующие символы. Некоторые из этих форм движений изображены на рис. 5.2.

Для сокращённого описания молекулярных движений используются следующие символы: ν (stretch — валентное), δ (deformation — деформационное), ρ (rocking — маятниковое), ω (wagging — веерное), τ (tor-

sion — крутильное), u (umbrella — «зонтичное»), b (breathing — пульсационное при симметричном расширении и сокращении цикла — «дыхание») и др.

Частоты колебаний нумеруются, начиная с полносимметричного типа колебания самой высокой частоты ν_1 или ω_1 и далее в порядке убывания частот. Затем переходят к рассмотрению асимметричных колебаний и опять нумеруют в порядке убывания частот. Исключение из этого правила делают для деформационного колебания линейной молекулы, которому приписывают символ ν_2 или ω_2.

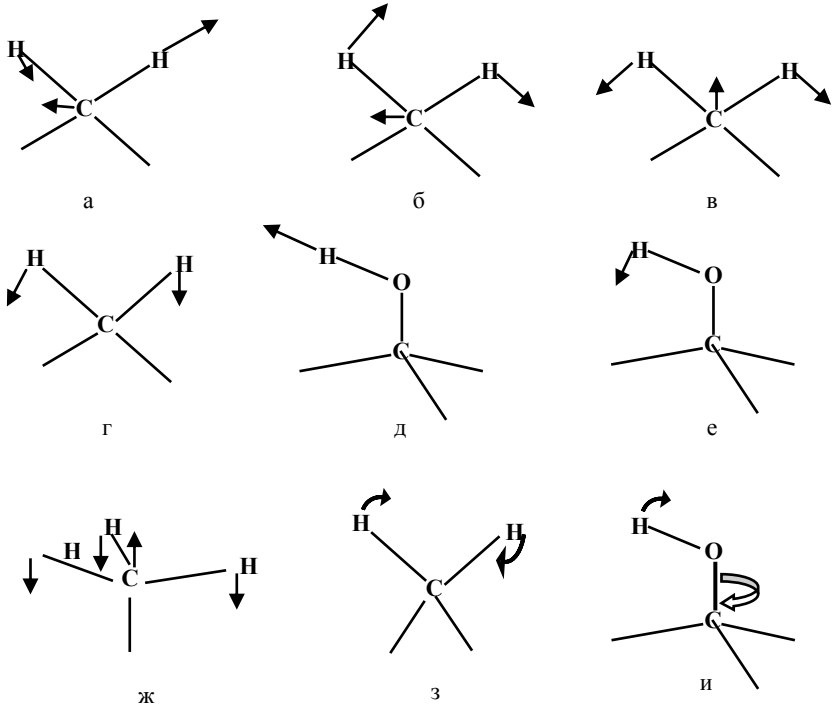
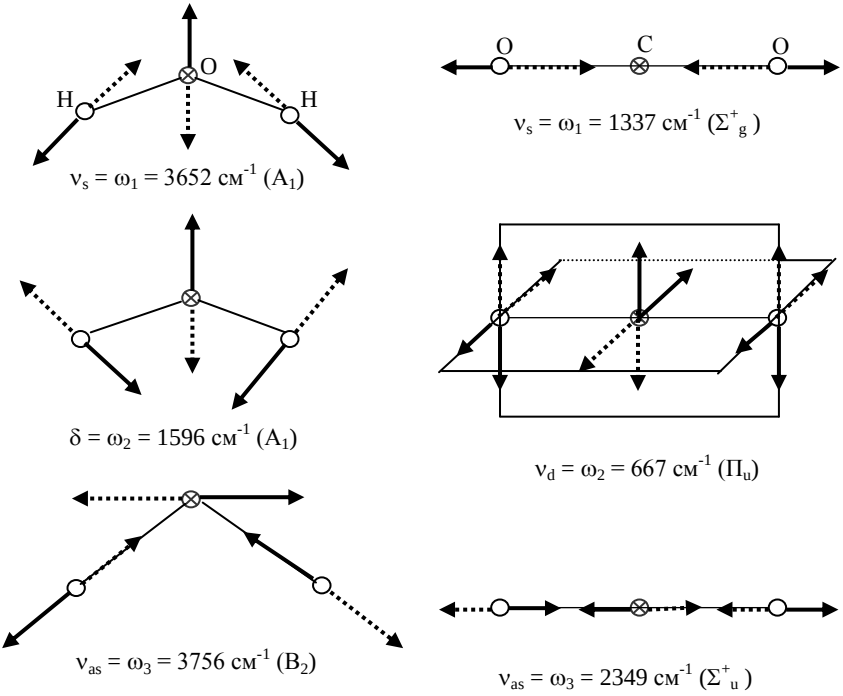


Рис. 5.2. Формы нормальных колебаний: а) ν^a — асимметричное валентное CH_2; б) ρ — маятниковое CH_2; в) δ^s — симметричное деформационное (ножничное) CH_2; г) ω — веерное CH_2; д) ν^s — симметричное валентное OH; е) σ — плоскостное деформационное OH; ж) u — симметричное деформационное (зонтичное) CH_3; з) t — крутильно-деформационное (twist) CH_2; и) τ — крутильное OH

Для обозначения симметричного, асимметричного и вырожденного колебания служат нижние индексы s, as и d. Нормальное колебание называется симметричным (s) по отношению к данной операции симметрии, если при её выполнении все амплитуды естественных колебательных координат q_i (т. е. изменений межъядерных расстояний и углов по отношению к равновесному состоянию) не меняют знака и абсолютного значения. Колебание называется асимметричным (as) — если при выполнении данной операции симметрии все амплитуды колебательных координат меняют знак на обратный. Нормальное колебание, симметричное относительно всех операций симметрии молекулы, называется полносимметричным.

На рис. 5.3 схематически представлены формы нормальных колебаний трех-атомных молекул H_2O (нелинейной) и CO_2 (линейной). Пунктиром на рис. 5.3 показаны смещения атомов в противофазе.



$\nu_s = \omega_1 = 3652$ см$^{-1}$ (A_1)

$\nu_s = \omega_1 = 1337$ см$^{-1}$ (Σ^+_g)

$\delta = \omega_2 = 1596$ см$^{-1}$ (A_1)

$\nu_d = \omega_2 = 667$ см$^{-1}$ (Π_u)

$\nu_{as} = \omega_3 = 3756$ см$^{-1}$ (B_2)

$\nu_{as} = \omega_3 = 2349$ см$^{-1}$ (Σ^+_u)

Рис. 5.3. Формы нормальных колебаний молекул CO_2 и H_2O

Нелинейная молекула H_2O имеет $n = 3N - 6 = 3$ нормальных колебаний Q_1, Q_2 и Q_3 с частотами соответственно ω_1, ω_2 и ω_3. Колебания с частотами ω_1 и ω_3 сопровождаются растяжением связей в фазе и в противофазе. Они называются соответственно симметричными ν_s и асимметричными ν_{as} валентными колебаниями. Первое колебание, при котором меняется только нормальная координата Q_1 с частотой ω_1, называется полносимметричным. Колебание, соответствующее изменению Q_3 с частотой ω_3, асимметрично относительно оси симметрии C_2 и плоскости симметрии σ_1, перпендикулярной плоскости молекулы H_2O. Колебание, соответствующее изменению Q_2, называется полносимметричным деформационным. Следует отметить, что в нелинейных молекулах ни одна форма колебаний не является чисто валентной или деформационной — эти названия во многом условны.

Молекула CO_2 имеет $n = 3N - 5 = 4$ нормальных колебаний Q_1, $Q_{2а}$, $Q_{2б}$ и Q_3 с частотами соответственно ω_1, $\omega_{2а} = \omega_{2б}$ и ω_3. Колебания, отвечающие изменению Q_1 и Q_3, называются соответственно полносимметричным и асимметричным валентными колебаниями. Молекула CO_2 имеет два нормальных колебания $Q_{2а}$ и $Q_{2б}$ в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. Поскольку их формы совпадают, то их частоты одинаковы $\omega_{2а} = \omega_{2б}$, т. е. колебание является дважды вырожденным. Колебательные частоты ω_i для молекул имеют значения от ~ 100 до ~ 4000 см$^{-1}$.

5.3. Колебательные спектры молекул

Колебательный спектр выражается в виде зависимости интенсивности квантов энергии электромагнитного излучения, поглощённых, испущенных или рассеянных, при многочисленных переходах молекул из одних энергетических состояний в другие от волнового числа $\bar{\nu}$ (или длины волны λ).

При поглощении электромагнитного излучения молекула из начального состояния с энергией E_1 переходит в состояние с энергией E_2 (рис. 5.4а), причем $\bar{\nu}$, E_1 и E_2 удовлетворяют соотношению:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \cdot \nu = h \cdot c \cdot \bar{\nu} . \qquad (5.12)$$

Для регистрации спектральных линий поглощения используют источник полихроматического излучения интенсивностью $\mathbf{I_0}$, который

направляется на вещество и регистрируется прошедшее излучение. Чем больше квантов энергии поглощает вещество, тем меньше величина пропускания $\mathbf{T = I/I_0}$. После поглощения света молекулы вновь переходят в нижележащие колебательные состояния за счёт безизлучательных или излучательных переходов.

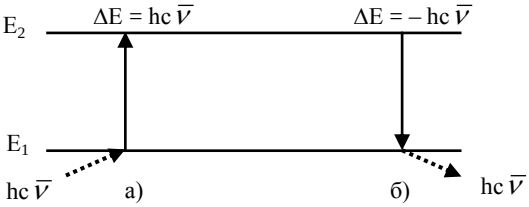


Рис. 5.4. Схема квантовых переходов между колебательными энергетическими состояниями при поглощении (а) и испускание кванта hν (б)

В случае спектров поглощения по оси ординат откладывается пропускание в относительных единицах $\mathbf{I/I_0}$ или процентах $\mathbf{I/I_0}\cdot 100\%$ (рис. 5.5).

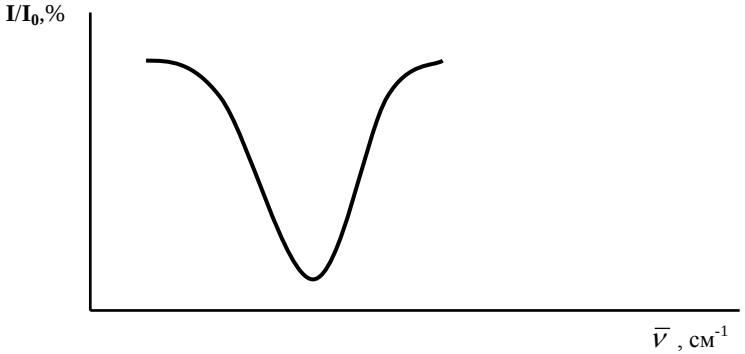


Рис. 5.5. Зависимость пропускания $\mathbf{I/I_0}$ от волнового числа электромагнитного излучения (спектральная линия поглощения)

В ИК-спектроскопии для представления спектра широко используется понятие терм. Спектральный терм (Т) — это колебательная энергия молекулы E_υ, выраженная в $см^{-1}$:

$$T = E_\upsilon/(h\cdot c)\,, \qquad (5.13)$$

где E_υ — энергетическое состояние молекулы в Дж; h — постоянная Планка в Дж·с; с — скорость света в см·с$^{-1}$.

Если представить систему энергетических состояний через термы, то можно простым вычитанием термов определить волновое число любой спектральной линии:

$$\bar{\nu} = (E_2 - E_1)/(h \cdot c) = \Delta E/(h \cdot c) = T_2 - T_1 . \qquad (5.14)$$

При получении эмиссионных спектров молекулы изначально находятся в возбужденном состоянии. Эти состояния возникают при нагревании, в условиях газового разряда, при облучении квантами света, при проведении экзотермической химической реакции и т.д. Такие молекулы самопроизвольно (спонтанно) испускают кванты электромагнитного излучения и переходят из высокоэнергетического состояния в более низкое. По этим квантам и фиксируется частота, соответствующая энергии колебательных переходов (рис. 5.4б).

КР-спектроскопия – это метод, в котором различие колебательных энергетических уровней молекул $\Delta E = E_{\upsilon+1} - E_\upsilon$ определяется по уменьшению $\nu_1 < \nu_o$ (стоксово рассеяние) или возрастанию $\nu_1 > \nu_o$ (антистоксово рассеяние) частоты ν_o рассеянного монохроматического электромагнитного излучения в видимой или УФ областях. Это соответствует случаям а) и б) на рис. 5.6, соответственно. При этом рассеянное излучение с исходной частотой ν_o называется релеевским.

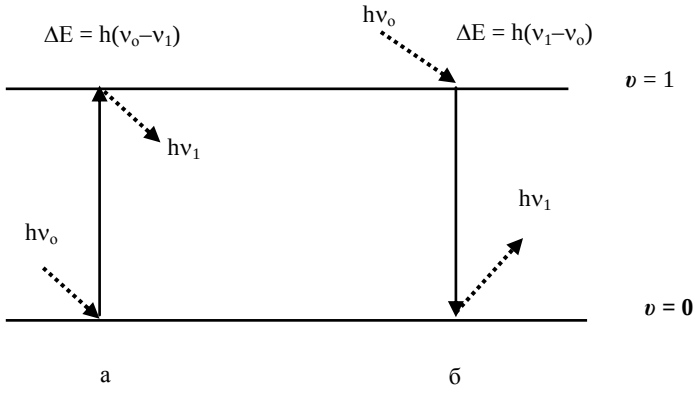


Рис. 5.6. Схема переходов между колебательными энергетическими состояниями при стоксовом (а) и антистоксовом (б) комбинационном рассеянии

5.4. Правила отбора

Поглощение (испускание) кванта происходит в соответствии с соотношением Борна $\Delta E = h\nu$, в том случае, если переход разрешен правилами отбора. Разрешенные переходы проявляются в виде линий в спектре с большой интенсивностью.

Согласно основному правилу отбора в спектрах поглощения и испускания наблюдаются те **нормальные колебания**, которые сопровождаются изменением дипольного момента молекул. Поэтому для двухатомных молекул нормальное колебание будет наблюдаться в спектрах поглощения и испускания только в случае разных по химической природе атомов. Для них изменение длины связи l при колебании соответствует требованию $\Delta\mu \neq 0$, поскольку $\mu = z \cdot l$, где z — эффективный заряд атома. Дополнительным правилом отбора для колебаний двухатомных молекул является изменение колебательного квантового числа на единицу $\Delta\boldsymbol{\upsilon} = \pm 1$ при переходе с одного колебательного энергетического уровня на другой. Большинство молекул при комнатной температуре ($kT \approx 200$ см$^{-1}$) находится в основном колебательном состоянии, отвечающее $\boldsymbol{\upsilon} = 0$. Поэтому основным переходом в колебательной спектроскопии будет переход с основного уровня ($\boldsymbol{\upsilon} = 0$) на уровень с $\boldsymbol{\upsilon} = 1$ (переход 0→1), который называют основным тоном (основная полоса, первая гармоника или фундаментальный переход). Могут наблюдаться и переходы с $\Delta\boldsymbol{\upsilon} = \pm 2$ и $\Delta\boldsymbol{\upsilon} = \pm 3$, но со значительно меньшей вероятностью. Переходы 0→ 2, 0→ 3 и т.д. называются обертонами или вторыми, третьими и т.д. гармониками. Полосы обертонов заметны только при больших концентрациях веществ. С увеличением $\boldsymbol{\upsilon}$ заселённость колебательных уровней резко уменьшается. Поэтому колебательные полосы, отвечающие переходам с колебательных уровней $\boldsymbol{\upsilon} > 1$, при комнатной температуре практически не проявляются, например переходы 1→ 2, или 2→ 3.

Для первой, второй и третьей гармоник ИК-спектров поглощаются фотоны с частотами, определяемыми для двухатомной молекулы по формулам:

$$h \cdot c \cdot \bar{\nu} = \Delta E = E_{\boldsymbol{\upsilon}=1} - E_{\boldsymbol{\upsilon}=0} = h \cdot c \cdot (\omega_e - 2\omega_e \cdot x_e), \text{ для перехода } (0 \rightarrow 1), \quad (5.15)$$

$$h \cdot c \cdot \bar{\nu} = \Delta E = E_{\boldsymbol{\upsilon}=2} - E_{\boldsymbol{\upsilon}=0} = h \cdot c \cdot (2\omega_e - 6\omega_e \cdot x_e), \text{ для перехода } (0 \rightarrow 2), \quad (5.16)$$

$$h \cdot c \cdot \bar{\nu} = \Delta E = E_{\boldsymbol{\upsilon}=3} - E_{\boldsymbol{\upsilon}=0} = h \cdot c \cdot (3\omega_e - 12\omega_e \cdot x_e), \text{ для перехода } (0 \rightarrow 3). \quad (5.17)$$

Решение уравнений (5.15)–(5.17) позволяет определить ω_e, $\omega_e \cdot x_e$ и D_e. Основное правило отбора для появления колебательного КР-спектра связано с поляризуемостью α молекулы. Поляризуемость — способность электронного «облака» смещаться относительно положительно заряженного ядерного остова под действием электрического поля, т.е. степенью его деформации. Если поляризуемость при нормальном колебании Q_i молекулы изменяется (имеет разные значения при минимальном и максимальном удалении атомов друг от друга в процессе их колебания), то это колебание проявляется, а молекула активна в КР-спектре. Если нет, то колебание будет неактивно в КР-спектре. Во время колебаний гомоядерные (H_2, N_2 и др.) и гетероядерные (SO, CN и др.) двухатомные молекулы изменяют свои линейные размеры вдоль линии связи — расширяются и сжимаются. Молекулярная поляризуемость при этом изменяется и двухатомные молекулы активны в КР-спектре. Все многоатомные молекулы дают колебательные КР-спектры, но проявляются в них только те колебания, которые отвечают правилам отбора. Интенсивность линий в КР-спектрах выше для неполярных молекул и обычно убывает с увеличением дипольного момента, вследствие уменьшения поляризуемости.

По активности колебаний можно судить о симметрии молекулы. Существует, так называемое, правило альтернативного запрета, согласно которому у молекул, имеющих центр симметрии, колебания, активные в ИК-спектре, неактивны в КР-спектре, и наоборот (рис. 5.3). Таким образом, чтобы получить полную картину колебательных уровней энергии любой молекулы, необходимо получить её ИК- и КР-спектры.

Практически, чисто колебательных спектров не существует, так как молекулы в основном и возбужденном колебательных состояниях могут иметь разные вращательные энергетические состояния, описываемые уравнением (4.8). Расстояния между дискретными вращательными уровнями с увеличением J возрастают, т.е. уровни расходятся (рис. 4.5).

При переходе молекулы из одного колебательного состояния в другое одновременно происходит изменение их вращательных энергетических состояний (рис. 5.7).

Это связано с дополнительными правилами отбора и существенно осложняет спектр. В ИК-спектре для полярных двухатомных молекул при колебательном переходе существует дополнительное правило отбора для вращательного квантового числа J. Оно состоит в том, что изме-

нение числа J при колебательном переходе должно быть равно $\Delta J = \pm 1$. Это условие приводит к появлению частот вращательной структуры колебательно-вращательной полосы, образующих её R-ветвь, при $\Delta J = +1$, и P-ветвь, при $\Delta J = -1$ (рис. 5.7).

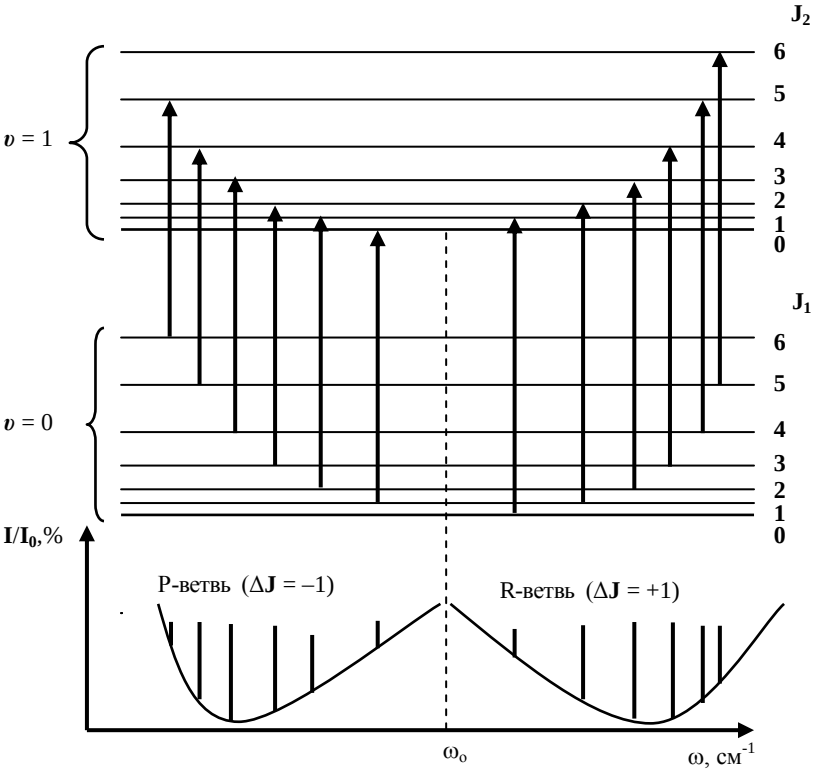


Рис. 5.7. Схема уровней энергетических состояний и колебательно-вращательный спектр двухатомной молекулы

В сложных молекулах большие затруднения вызывает отнесение наблюдаемых полос к той или иной форме колебаний, а также отделение основных полос от обертонов и составных частот (рис. 5.8). Однако,

несмотря на это, колебательные спектры дают обширную информацию о строении молекул.

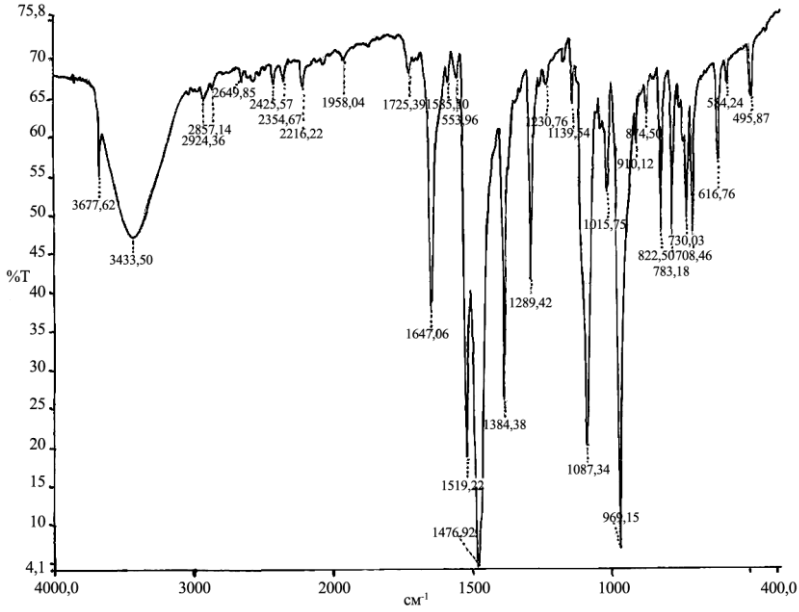


Рис. 5.8. Инфракрасный спектр поглощения раствора *трис*-(пентафторфенил) германа $[(C_5F_5)_3GeH]$ в диоксане $C_4H_8O_2$, снятый на ИК-Фурье-спектрометре Bruker Equinox 55/S

5.5. Основные параметры колебательного спектра

Основными параметрами спектра являются положение (частоты колебательных полос), количество, интенсивность и ширина линий.

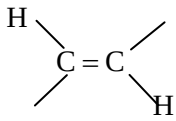
5.5.1. Концепция групповых частот и молекулярный структурный анализ. Опыт показал, что нормальные колебания у соединений со сходными элементами структуры (функциональными группами, фрагментами скелета) имеют близкие частоты и, наоборот, частоты колебаний функциональных групп (например, C = O) мало зависят от того в составе каких молекул они встречаются ($\nu_{C=O}$ = 1700±150 см$^{-1}$). Соот-

ветствующие таким нормальным колебаниям частоты (полосы в спектрах) называются характеристическими, или групповыми частотами, рассматриваемых групп (связей) (табл. 5.1).

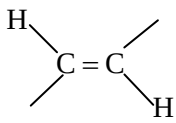
Таблица 5.1

Положения некоторых полос ИК-спектра, характеристических для различных молекулярных групп

Группа	Форма колебания; класс соединений	Интервал частот ν, $см^{-1}$	Интенсивность полосы*
1	2	3	4
Валентные колебания С–Н			
R–CH_3		2985–2850	с
R–CH_2–R_1,		2936–2916	с
С–Н	Циклопропаны	3100–3000	
=CH_2		3095-3075	
=С–Н		3040-3010	
RC≡С–Н		3030 3340-3270	п с
О–CH_3		2820-2810	
N–CH_3		2820-2780	
Деформационные колебания С–Н			
R–CH_3	Антисимметричное Симметричное	1470-1430 1380-1370	с
=$C(CH_3)_2$		1385-1380 1370-1365	с
–$C(CH_3)_2$		1365	с
=CH_2	Внутреннее (ножничное) Веерное (качательное) Крутильное (скручивающее) Внешнее (маятниковое)	1485-1445 1305 1250 720	
–CH=CH_2	Плоскостное	1420-1410 1310–1295	с п

–CH=CH_2	Внеплоскостное	995-985 915-905	с
=C=CH_2	Плоскостное Внеплоскостное	1420-1410 895-885	с
	Плоскостное Внеплоскостное	1310-1295 970-960	с

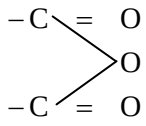
Продолжение таблицы 5.1

Группа	Форма колебания; класс соединений	Интервал частот ν, $см^{-1}$	Интенсивность полосы*
1	2	3	4
Группа	Форма колебания; класс соединений	Интервал частот ν, см-1	Интенсивность полосы*
		690	с
$C_{ар}$–H	Внеплоскостное: пяти соседних атомов H четырех соседних атомов H трёх соседних атомов H двух соседних атомов H одного изолир. атома H	 770-690 770-735 810-750 860-800 900-860	 с с с с
RC≡C–H		700-610	с
Валентные колебания X–H			
–O–H[a] (спирты)		3650–3590	
–O–H…O	Спирты и фенолы Хелаты Карбоновые кислоты	3550-3200 3200-2500 2700-2500	ш;с ш ш

$-NH_2$		3500, 3400	
$-NH_2\ldots N$		3350, 3180	
>NH		3500-3300	
>NH…N		3320-3140	
Деформационные колебания N–H			
$-NH_2$	$-NH_2$	$-NH_2$	$-NH_2$
Валентные колебания C–X			
C–O	C–O	C–O	C–O

Продолжение таблицы 5.1

Группа	Форма колебания; класс соединений	Интервал частот ν, $см^{-1}$	Интенсивность полосы*
1	2	3	4
C–N	Ароматические амины	1360-1250	с
C–F		1400-1000	с
C–Cl		800-600	с
C–Br		600-500	с
C–I		<500	
–CH=O			
$-CH_2-$			
Валентные колебания двойных связей			
C=C	Изолированная Сопряженная Циклопропены Метиленциклопропаны	1670-1640 1640-1600 1900-1780 1790-1730	с

C=C=C		1950, 1060	
C=O	Насыщенные альдегиды, кетоны, карбон. кислоты и сложные эфиры αβ-непредельные и арома- тические карбонильные соединения амиды α-галогензамещ. слож. эфиры виниловые эфиры γ-лактоны и кетоны с четы- рёхчленным кольцом β-лактоны	1750- 1700 1705- 1660 1700- 1630 1900- 1770 1780- 1760 1780- 1760 1820	с с с с с с с
	Ангидриды (две полосы с разностью частот 65 см$^{-1}$)	1870- 1740	с
C=N		1690- 1630	п
N =N		1630- 1575	п

Окончание таблицы 5.1

Группа	Форма колебания; класс соединений	Интервал частот ν, см$^{-1}$	Интенсивность полосы*
1	2	3	4
O–N=O		1680-1610	
C–N=O		1600-1500	с
N–N=O		1500-1430	с

S=O	Сульфоксиды	1070-1036	
–CH			
$–CH_2–$			
Валентные колебания бензольного кольца			
		1600	п
		1580	
		1500	п
		1450	
Валентные колебания тройных связей			
C≡C	концевая неконцевая	2140-2100 2260-2190	
C≡N		2260-2220	
=N=N	в азидах в ароматич. диазосоединениях	2160-2090 2300-2230	
Валентные колебания групп XY_2			
$–NO_2$	в ароматических нитросоедин.	1570-1500 1370-1300	с
$–CO_2$	в анионах карбоновых кислот	1610-1550 1400-1300	с

* Интенсивность полосы **(I)**: с — сильное поглощение, сл — слабое поглощение, п — переменная интенсивность, ш — широкая полоса.

По ним судят о составе и строение молекулы. Наиболее важные и надежно интерпретируемые характеристические полосы располагаются в коротковолновой области частот 4000–1500 $см^{-1}$. Длинноволновая часть колебательного спектра ($\bar{\nu} < 1500$ $см^{-1}$) сложна и индивидуальна для каждой сложной молекулы. Данный участок спектра получил в связи с этим название «области отпечатков пальцев».

Согласно концепции групповых частот, молекула рассекается на группы и колебаниям каждой группы приписывают одну или несколько полос в спектре. В целом характеристические частоты позволяют быстро и однозначно подтвердить наличие или отсутствие группы, ответственной за поглощение. Часто выявление этих основных групп и является идентификацией веществ.

Основная задача изучения молекулярной структуры вещества состоит в том, что по полосам поглощения — их положению и интенсивно-

сти, устанавливается присутствие в нём определённых атомных групп и их расположение в молекуле. На этом основании выясняется неизвестная молекулярная структура. Для первоначальной ориентировки в случае органических соединений определяют наличие алкильных радикалов CH_3 и CH_2 по наличию полос валентных колебаний С–Н на участке колебательного спектра от 2800 до 3000 $см^{-1}$. Затем рассматривают участок слева, в области 3000–3100 $см^{-1}$, где могут быть полосы валентных колебаний водорода в фрагментах $=CH_2$ и $=CH-$ у ароматических и циклопропановых колец. Соотношение интенсивностей полос участков 2800–3000 $см^{-1}$ и 3000–3100 $см^{-1}$ может служить критерием отношения числа «олефиновых» и «ароматических» водородных атомов к числу «парафиновых» атомов водорода. На участке 3100–3700 $см^{-1}$ могут находиться полосы валентных колебаний ацетиленового водорода (3300 $см^{-1}$), а также OH, NH_2 и NH групп. Полосы эти интенсивны, положение их зависит от участия в образовании водородных связей. Последние снижают частоты ν_{OH} (вплоть до значений 2500 $см^{-1}$). По величине сдвига можно судить о прочности водородной связи. Здесь же можно обнаружить наличие воды в образце по её двум характеристическим полосам поглощения, при 3600-3200 и 1650 $см^{-1}$.

Справа от полос алкильных радикалов (2800–2500 $см^{-1}$) могут встретиться слабые полосы валентных колебаний метоксила OCH_3, метил- и диметиламино-групп, альдегидного водорода –HC = O (~2700 $см^{-1}$) и меркаптанов ($\nu_{SH} \cong$ 2500 $см^{-1}$). Участок 2000–2500 $см^{-1}$ указывает на наличие тройных связей C≡C и N≡C. Полосы валентных колебаний этих групп имеют переменную интенсивность и в симметричных ацетиленах и кислородсодержащих нитрилах очень слабы.

Наибольшее число весьма важных функциональных групп и структурных фрагментов имеют характеристические полосы поглощения в области валентных колебаний двойных связей 1500–2000 $см^{-1}$. Кроме олефиновых, циклоолефиновых и ароматических соединений, здесь поглощают карбонильные соединения и их азотистые аналоги (имины, оксимы, гидразоны), карбоновые кислоты и все их производные, гетероциклы, включающие связи C=C, C=N или N=N. Так валентное колебание карбонильной группы в различных молекулах характеризуется полосой, лежащей приблизительно при 1700 $см^{-1}$. Положение этой полосы слегка варьирует (±150 $см^{-1}$), что может быть обусловлено изменением массы группировки, к которой присоединена карбонильная группа, ее индуктивным эффектом сопряжения. Обнаружение полосы в дан-

ном диапазоне частот ещё не может служить основанием для её однозначного отнесения. Наличие предполагаемой группировки должно быть подтверждено нахождением других характеристических полос поглощения данного структурного фрагмента.

К сожалению, в сложных молекулах существует много перекрывающихся по частотам групповых колебаний, и отнесение полос в спектрах становится трудным делом. Эту проблему можно решить экспериментально. Например, если спектр соединения снимать в растворителе, способном к образованию водородной связи, или в присутствии растворителей кислотного характера, то происходят характеристические сдвиги, облегчающие отнесение полосы некоторых функциональных групп (например, C=O). Анализ ИК-спектров требует предварительных сведений об образце, хотя бы об его элементном составе.

Для простых неорганических веществ количественный и качественный анализ проводится аналогичным образом. Более сложные соединения требуют функционального анализа, который осуществляется путем сравнения частот полученного спектра с табличными данными или со спектрами соединений — аналогов. Например, для соединений фосфора характеристические полосы поглощения ν_{PO} наблюдаются для групп PO_3^{2-} в области 970–1030 $см^{-1}$, а для групп PO_4^{3-} в области 1000–1100 $см^{-1}$. Спектроскопические данные и эталонные спектры неорганических веществ и координационных соединений можно найти в монографиях, приведенных в списке литературы.

Применение концепции групповых частот имеет ряд ограничений, поскольку она подразумевает, что колебания данной группы не взаимодействуют с другими группами молекул, что невозможно, если центр масс остается на прежнем месте. Например, если атомы молекулы имеют одинаковую массу и связаны между собой связями сопоставимой длины (например, одинарными связями в $BF_3{\cdot}NH_3$), все нормальные колебания будут смесями координат нескольких внутренних смещений. В спектре $BF_3{\cdot}NH_3$ невозможно найти полосу валентного колебания B–N, поскольку отсутствует нормальное колебание, соответствующее преимущественно этому виду движения. В таком случае говорят, что различные групповые колебания взаимодействуют.

Физическое состояние (газ, жидкость, твердое вещество, раствор), растворитель, концентрация, температура, оказывают заметное влияние на положение групповой частоты, и для извлечения максимальной пользы из корреляций (сопоставлений) групповых частот необходимо помнить о возможности внешних возмущений.

5.5.2. Интенсивность спектральных линий. Любой спектр содержит линии разной интенсивности. Интенсивность зависит от полярности связей и заселенности колебательных состояний. Полярные группировки атомов разной электроотрицательности (C=O, N=O, S=O и т.п.) характеризуются очень высокой интенсивностью полос валентных колебаний. Но двойные и тройные связи между одинаковыми атомами (C=C, C≡C, N=N) имеют средние или слабые полосы валентных колебаний, а в симметричных структурах такие колебания вообще неактивны. В литературе часто интенсивность линии в спектре оценивается качественно по отношению к другим полосам поглощения. Используют термины сильная (с), средняя (ср.), слабая (сл) интенсивность полосы, или полоса с переменной интенсивностью (п).

Интенсивности линий в спектре, обусловленных переходом молекулы из некоторого начального состояния с энергией E_i в конечное состояние E_f, зависят, в частности, от числа молекул, которые имеют энергию E_i, т.е. от заселенности энергетического уровня. Когда образец из N молекул находится при температуре T, число молекул с энергией E_i определяется распределением Больцмана:

$$N(E_i) \sim N \cdot \exp(-E_i / kT) . \qquad (5.19)$$

Колебательный спектр при комнатной температуре обычно можно рассматривать как результат перехода молекул $0 \rightarrow 1$, т.е. с низшего колебательного состояния $\boldsymbol{\upsilon} = 0$ на $\upsilon=1$. Для большинства молекул первое возбужденное колебательное состояние лежит на несколько сотен $см^{-1}$ выше основного состояния. Оно слабо заселено, так как энергия теплового движения ($kT \approx 200$ $см^{-1}$) меньше энергии первого возбужденного состояния, $E(\upsilon =1)$.

Часто, например, при фотолизе, электрическом разряде или химической реакции, молекулы находятся в возбужденных колебательных состояниях; тогда в спектрах наблюдаются линии, обусловленные переходами «вниз», которые начинаются с этих возбужденных состояний.

5.5.3. Ширина спектральных линий. Линии в спектре имеют разную ширину. Одной из причин уширения линии, является классическое смещение Доплера. При этом ширина линии (ширина на половине высоты пика) определяется из уравнения:

$$\Delta\lambda = 2\,(\lambda/c)(2kT/M)^{1/2}, \qquad (5.20)$$

где λ — длина волны, c — скорость света, k — постоянная Больцмана, M — масса молекулы.

Ширина линии увеличивается с ростом давления и температуры, так как при этом изменяется средняя скорость движения молекул (эффект Доплера). Но и при низких температурах ИК-спектры не являются линейчатыми, поскольку всегда имеет место уширение за время жизни, которое находится из принципа неопределенности Гейзенберга: $\Delta E \cdot \tau \geq \hbar$. Возбужденные состояния имеют конечное время жизни. Короткоживущие возбужденные состояния характеризуются широкими линиями; долгоживущие возбужденные состояния характеризуются узкими линиями. Поэтому спектральные линии всегда покрывают интервал частот. Степень уширения можно оценить из уравнения:

$$\Delta \bar{\nu} \ (\text{см}^{-1}) \approx 5 \cdot 10^{-11}/\tau \ (\text{сек}). \qquad (5.21)$$

Следовательно, для времени жизни 10^{-10} секунд уширение будет составлять ~0,5 см^{-1}; много это или мало — зависит от требуемого разрешения. Минимальная ширина линии, связанная с шириной энергетических состояний, называется естественной шириной линии.

5.6. Приложения метода ИК-спектроскопии

5.6.1. Идентификация веществ. В настоящее время имеются автоматизированные системы поиска, с помощью которых можно идентифицировать любое соединение, если оно было раньше известно и для него получен колебательный спектр. Однако следует иметь в виду, что различные растворители, концентрации, чистота веществ, или давление в случае газов, различная температура и другие факторы затрудняют сопоставления спектров. Поэтому исследуемые вещества в основном идентифицируются путем сопоставления их спектра со спектром достаточно чистого эталона, полученного на том же самом приборе. Спектр эталона и спектр идентифицируемого соединения **не должны различаться** ни по одной из полос спектра.

При сравнении спектра смеси со спектром вещества, присутствие которого предполагается в смеси, следует найти в спектре **все полосы** поглощения этого вещества. Спектр загрязненного вещества содержит всегда большее число полос поглощения, чем спектр эталона основной компоненты. Если оба спектра идентичны, то со спектральной точки зрения это вещество является спектрально чистым.

5.6.2. Количественный анализ.Инфракрасные спектры поглощения веществ широко используются для проведения количественного анализа сложных смесей.

В основе количественного анализа лежит закон Бугера-Ламберта-Бера, который применяют к характерным интенсивным полосам поглощения колебательного спектра:

$$\mathbf{I} = \mathbf{I_o} \cdot \exp(-a \cdot d \cdot c), \qquad (5.22)$$

где **I** и $\mathbf{I_o}$ — интенсивности света падающего и прошедшего через образец, *a* — коэффициент поглощения для данной длины волны (л/моль·см). *c* — концентрация вещества (моль/л), *d* — толщина поглощающего слоя (см).

Для практических целей используется логарифмическая форма закона:

$$A = \lg I_o/I = \varepsilon \cdot d \cdot c\ , \qquad (5.22)$$

где A — оптическая плотность; ε = 0,4343a — коэффициент поглощения или экстинкция. Часто ε называют также молярным коэффициентом поглощения, и тогда его не надо путать с «*a*». Величина ε не зависит от концентрации вещества и толщины поглощающего слоя и является молекулярной постоянной.

5.7. Получение (снятие) ИК-спектров

Методами ИК-спектро-скопии можно исследовать вещества или растворы в любом агрегатном состоянии. Кюветы для съемки спектров газов представляют собой стеклянный цилиндр длиной 10 – 15 см с окнами из кристаллов солей NaCl или KBr на торцах и двумя вакуумными кранами для откачки и наполнения кюветы исследуемым газом. В области выше 2100 $см^{-1}$ используют кюветы в виде тонкостенных шаров из кварца.

Твердые образцы часто изучают в виде суспензий либо в нуйоле (парафиновое масло), либо в гексахлорбутадиене. Для приготовления суспензии образец измельчают и затем добавляют масло или другой суспендирующий агент до получения пасты. Эту пасту исследуют в тонком слое между пластинками из хлорида натрия (или другого оптического материала). Иногда твердые образцы исследуют в виде таблеток с KBr. Исследуемое вещество и KBr тщательно перемешивают, измельчают и прессуют в правильный диск, который можно укрепить в приборе и просвечивать. Необходимо учитывать, что при измельчении или

прессовании таблеток возможны реакции анионного обмена с бромид-ионом или другие реакции.

Для исследования растворов наиболее удобны двухлучевые приборы, позволяющие вычитать поглощение растворителя. Раствор образца в кювете помещают на пути одного пучка, а другую кювету с такой же длиной пути света, содержащую чистый растворитель, помещают на пути второго луча (луча сравнения). При этом измеряется поглощение, соответствующее разности поглощения двумя кюветами, что приводит к компенсации полос растворителя. Чистая жидкость исследуется между двумя круглыми пластинками (окнами) из соли без прокладки. Летучие жидкости изучают в герметических кюветах с очень тонкими прокладками между окнами из амальгированного свинца, алюминия, тефлона и т.д. В случае исследования водных растворов берут окна из устойчивых к воде CaF_2, AgCl или кристалла бромид-йодид таллия, который называют KRS-5.

Поскольку все растворители поглощают в ИК-области, необходимо использовать растворители, которые прозрачны в интересующих областях спектра. Общепринято использовать CCl_4 или C_2Cl_4 при 1330–4000 $см^{-1}$, CS_2 при 625 – 1330 $см^{-1}$.

Наиболее распространенными источниками ИК-излучения в области 100–4000 $см^{-1}$ являются глобар (стержень из карбида кремния), штифт Нернста, состоящий из смеси оксидов циркония, тория и иттрия, или нихромовая проволока, свернутая в спираль. В дальней ИК-области (<100 $см^{-1}$) применяют ртутную лампу высокого давления.

Приемники ИК-излучения делятся на две группы: тепловые и квантовые. Первая группа включает термоэлементы, болометры (сопротивления с большим температурным коэффициентом). Ко второй группе относятся квантовые приемники с внутренним фотоэффектом как с активацией примесями, так и без неё. Энергия ИК-излучения слишком низка, чтобы воздействовать на фотографические эмульсии или фотоэлектрические приемники.

Задачи по теме «Колебательная спектроскопия»

1. Какие основные задачи решает колебательная спектроскопия в науке?
2. На чём основана идентификация веществ в колебательной спектроскопии?

3. На чем основывается количественный анализ в колебательной спектроскопии?

4. Как представляются колебательные спектры поглощения и комбинационного рассеяния?

5. Какую информацию можно получить из колебательных частот многоатомных молекул?

6. Перечислите основные параметры спектров поглощения, испускания и комбинационного рассеяния.

7. Напишите выражения для колебательных энергетических уровней двухатомной молекулы без учёта и с учётом эффектов ангармоничности.

8. Каковы основные правила отбора в колебательных спектрах?

9. Определите количество колебательных степеней свободы для молекул водорода, хлористого водорода, углекислого газа, метана, ацетилена, аммиака и бензола.

10. Какие колебания угловой молекулы H_2O проявляются в ИК-спектре, а какие в КР-спектре?

11. Какие колебания молекулы CO_2 проявляются в ИК-спектре, а какие в КР-спектре?

12. В ИК-спектре поглощения многоатомной молекулы проявляются 4 частоты, и в КР-спектре также 4, две из которых совпадают с частотами ИК-спектра. Все частоты колебаний невырождены. Сколько атомов в молекуле?

13. Какие из следующих молекул проявляются в ИК- и КР-спектрах: H_2, D_2, N_2, HC1, DC1, CH_4, H_2O, CO_2, CH_3-CH_3, CH_2=CH_2, CH≡CH, C_6H_6, SbF_6?

14. Проявляются ли (активны) колебания неполярных (например, N_2) и полярных двухатомных молекул, (например HC1) в ИК-спектрах и спектрах КР?

15. Какие из трех колебаний молекулы AB_2 активны в ИК- или КР-спектрах, если молекула: а) угловая; б) линейная?

16. Рассмотрите колебательную моду, которая соответствует симметричному расширению и сокращению бензольного кольца (пульсационное колебание). Будет ли она КР- или ИК-активной?

17. Как изменяются расстояния между колебательными термами молекулы при приближении к диссоциационному пределу?

18. Как изменяется относительная заселенность N_i/N_o колебательных состояний молекулы с увеличением а) колебательного квантового числа и б) с повышением температуры?

19. Кривая Морзе представляет собой кривую зависимости потенциальной энергии молекулы от межъядерного расстояния. При изучении RbH было найдено, что ω_e = 936.8 см$^{-1}$ и $\omega_e \cdot x_e$ = 14.15 см$^{-1}$. Постройте график кривой потенциальной энергии в интервале от 50 до 800 пм при r_e= 236.7 пм.

20. Молекула HC1 имеет потенциальную энергию, которая хорошо описывается кривой Морзе с параметрами D_e = 4.615 эВ, $\omega_e \cdot x_e$ = = 52.05 см$^{-1}$ и ω_e = 2989.74 см$^{-1}$. Предположив, что при дейтерировании потенциал остается неизменным, предскажите энергии диссоциации D_o для: а) HC1; б) DC1 в эВ и кДж/моль.

21. Отличаются ли энергии диссоциации (D_0) изотопных молекул H_2 и D_2? Чему равна энергия диссоциации D_e изотопозамещенной молекулы? Частоты колебаний молекул H_2 и D_2 равны соответственно ω_e = 4396.55 и 3120 см$^{-1}$, а $\omega_e \cdot x_e$ = 118 и 59.4 см$^{-1}$. Межъядерные расстояния в минимуме кривой потенциальной энергии одинаковы и равны 0.74 Å. Будут ли различия в колебательных и вращательных состояниях этих молекул, и каковы эти различия, если они есть?

22. Для молекулы CO основная частота колебаний ω_e = 2170 см$^{-1}$, а ее ангармоничность $\omega_e x_e$ = 15 см$^{-1}$. Определите положение полос в колебательном спектре для основного перехода и первого обертона в см$^{-1}$.

23. Колебательные частоты молекул PbH и O_2 близки, а коэффициент ангармоничности у PbH примерно в два раза больше, чем O_2. Какая из этих молекул более прочна?

24. Каково приближенное значение энергии диссоциации в кДж/моль и см$^{-1}$ для двухатомной молекулы, если ее колебательная частота ω_e =1000 см$^{-1}$, а ангармоничность $\omega_e x_e$ = 25 см$^{-1}$?

25. Каково относительное содержание молекул хлора (ω_e =564.9, $\omega_e x_e$ = 4 см$^{-1}$) в основном и первом возбужденном колебательных состояниях при а) 273 К; б) 298 К; в) 500 К?

26. Рассчитайте распределение молекул F_2 и Br_2 по первым трём колебательным состояниям при температурах 300, 600 и 1500 К, приняв заселенность основного состояния за 1.

27. Рассчитайте распределение молекул $H^{35}Cl$ (2989.74 см$^{-1}$) и $D^{35}Cl$ (2090.78 см$^{-1}$) по первым двум колебательным состояниям при темпера-

турах 300 и 1500 К, приняв заселенность основного состояния за 1, без учёта ангармоничности колебаний.

28. Рассчитайте распределение молекул $C1_2$ (ω_e =564.9, $\omega_e x_e$ = 4 $см^{-1}$) по первым пяти колебательным состояниям при температурах 300 и 1500 К, приняв заселенность основного состояния за 1.

29. В ИК-спектре молекулы CS_2 наблюдаются две основные частоты ω_1 = 399 $см^{-1}$ и ω_2 = 1552 $см^{-1}$, а в КР-спектре – одна ω_3 = 671 $см^{-1}$. В то же самое время для молекулы H_2S в ИК- и КР-спектрах имеется по три частоты ω_1 = 2611, ω_2 = 1290 и ω_3 = 2684 $см^{-1}$. На основании этих данных укажите, какова симметрия молекул CS_2 и H_2S (линейная или угловая).

30. В КР-спектре азота N_2, возбуждаемом линией ртути 4358.4 Å, наблюдается линия при 20584.77 $см^{-1}$. Пренебрегая ангармоничностью колебаний, определите частоту колебания (волновое число) молекулы N_2.

31. Характеристическая частота полносимметричного колебания двойной связи в алкенах составляет около 1620 $см^{-1}$. При какой длине волны она будет проявляться в КР-спектре, если в качестве источника возбуждения воспользоваться линией 488.0 нм аргонового лазера?

32. В КР-спектре паров над треххлористым галлием $GaC1_3$ при 960°С, возбуждаемых линией 514.6 нм аргонового лазера, наблюдаются три линии: 518.0; 524.9 и 527.0 нм, относящиеся к основным колебаниям плоской симметричной модели молекулы $GaC1_3$. Определите частоты основных гармонических колебаний в $см^{-1}$.

33. Определите значения колебательных уровней энергии молекул F_2 (ω_e = 924 и $\omega_e x_e$ = 16 $см^{-1}$) и S_2 (ω_e = 725.7 и $\omega_e x_e$ = 2.85 $см^{-1}$) для $\boldsymbol{v}$ = = 0, 1, 2.

34. Галогениды водорода имеют следующие, фундаментальные частоты колебаний (в $см^{-1}$): HF (4139.03), $H^{35}CI$ (2989.7), $H^{81}Br$ (2649.6), $H^{127}I$ (2309.5). Найдите силовые постоянные связей водород-галоген.

35. В ИК-спектре поглощения молекулы HBr наблюдаются следующие колебательно-вращательные полосы $0\rightarrow1$ и $0\rightarrow2$ с центрами при 2558.53 и 5026.60 $см^{-1}$. Определите ω_e и $\omega_e x_e$.

36. В ИК-спектре поглощения молекулы $H^{35}Cl$ наблюдаются полосы, центры которых находятся около 2885.98; 5667.98; 8346.78; 10922.80 и 13396.22 $см^{-1}$ (интенсивность полос резко падает в сторону больших частот). Определите колебательные постоянные (ω_e, $\omega_e x_e$) и силовую постоянную k_e изотопозамещенной молекулы $H^{35}Cl$.

37. В спектре поглощения молекулы HF в близкой ИК-области наблюдается ряд колебательно-вращательных полос поглощения, интенсивность которых резко падает с возрастанием их волнового числа, т. е. наблюдаются полосы основного колебания и его обертоны. Центры полос находятся при 3961.60; 7750.98; 11372.92; 14831.75; 18131.10 $см^{-1}$. Проведите отнесение колебательных полос к соответствующим колебательным переходам и определите частоту колебания ω_e, постоянную ангармоничности $\omega_e x_e$ (пренебрегая $\omega_e y_e$) и силовую постоянную k_e молекулы HF.

38. В ИК-спектре поглощения молекулы HI наблюдается ряд колебательно-вращательных полос, интенсивность которых резко падает с возрастанием их волнового числа, т. е. наблюдаются полосы основного колебания и его обертона. Центры полос находятся при 2229.6; 4379.2; 6448.0 и 8434.7 $см^{-1}$. Проведите отнесение колебательных полос к соответствующим колебательным переходам и определите частоту колебания ω_e, постоянную ангармоничности $\omega_e x_e$ и силовую постоянную k_e молекулы HI.

39. В ИК-спектре поглощения молекулы CO наблюдаются полосы ω = 2143.3; 4260.1 и 6350.4 $см^{-1}$, интенсивность которых резко падает в сторону больших частот. Определите колебательную частоту ω_e, ангармоничность $\omega_e x_e$ и силовую постоянную k_e молекулы CO.

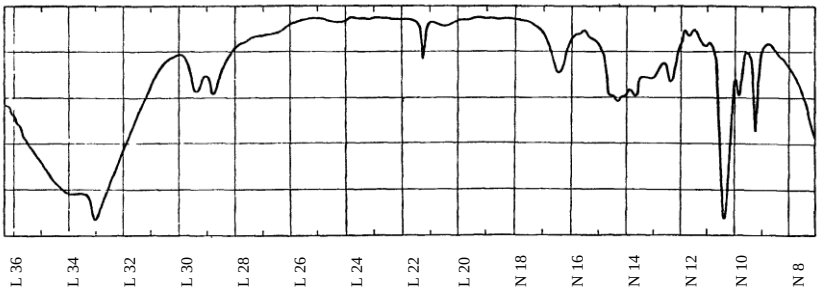
40. Инфракрасное испускание «горячей» молекулой HF проявляется в виде серии линий при 3958.38 $см^{-1}$ ($1\rightarrow0$), 3778.25 $см^{-1}$ ($2\rightarrow1$), 3598.10 $см^{-1}$ ($3\rightarrow2$) и слабой второй гармоники при 7736.63 $см^{-1}$ ($2\rightarrow0$). Каковы силовая постоянная связи HF и энергия диссоциации молекулы?

41. В ИК-спектре поглощения молекулы $D^{37}Cl$ наблюдается ряд колебательно-вращательных полос поглощения, интенсивность которых резко падает с возрастанием их волновых чисел. Центры полос находятся при 2091.0; 4128.6 и 6112.8 $см^{-1}$. Проведите отнесение колебательных полос к соответствующим колебательным переходам $\Delta\boldsymbol{v}$ и определите частоту колебания ω_e, постоянную ангармоничности $\omega_e x_e$ и силовую постоянную k_e молекулы $D^{37}Cl$.

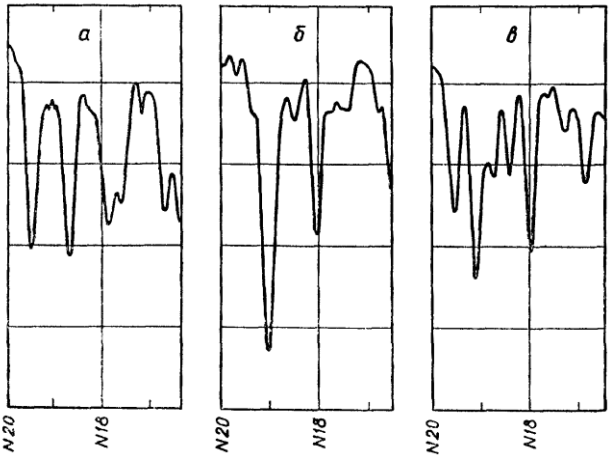
42. В ИК-спектре поглощения молекулы DBr наблюдаются три колебательно-вращательные полосы с центрами при 1839.82; 3634.10; 5382.01 $см^{-1}$. Проведите отнесение полос к соответствующим колебательным переходам $\Delta\boldsymbol{v}$ и определите частоту колебания ω_e и ангармоничность $\omega_e x_e$.

43. В ИК-спектре поглощения молекулы DI наблюдаются три колебательно-вращательные полосы поглощения, интенсивность которых сильно снижается при переходе к первому и второму обертонам. Центр полосы основного тона (переход $0 \rightarrow 1$) находится при 1599.76 $см^{-1}$, а центры полос первого обертона при 3159.35 и второго обертона при 4678.53 $см^{-1}$. Определите колебательную частоту ω_e и ангармоничность $\omega_e x_e$.

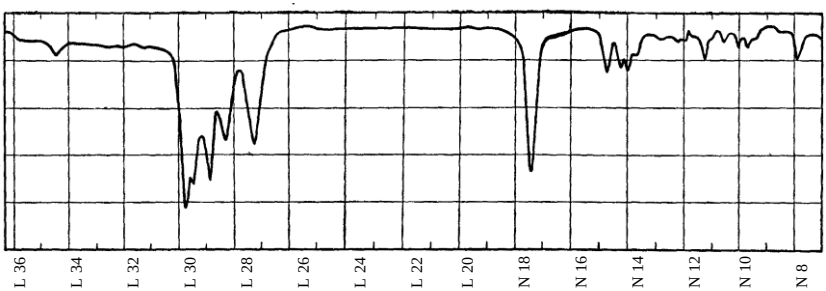
44. Интерпретируйте ИК-спектр соединения C_3H_4O и определите его структуру.



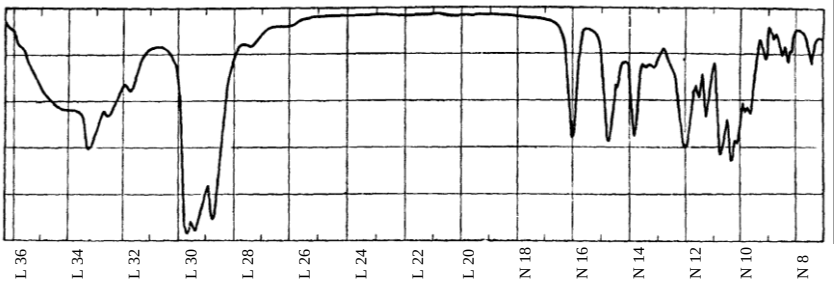
45. Изобразите структурные формулы трех углеводородов C_8H_{10} по фрагментам ИК-спектров, показанных на рисунке.



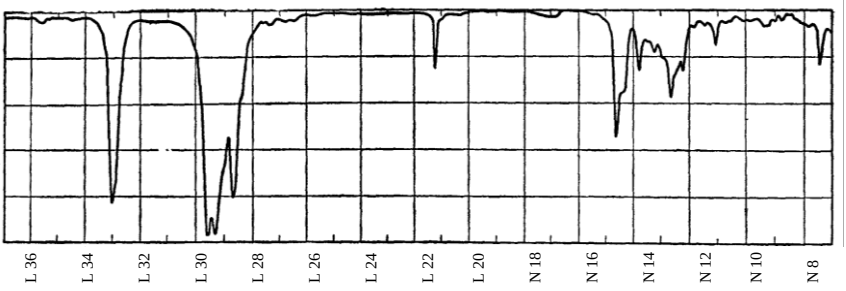
46. Какому соединению брутто-формулы C_4H_8O принадлежит ИК-спектр? Определите его структуру.



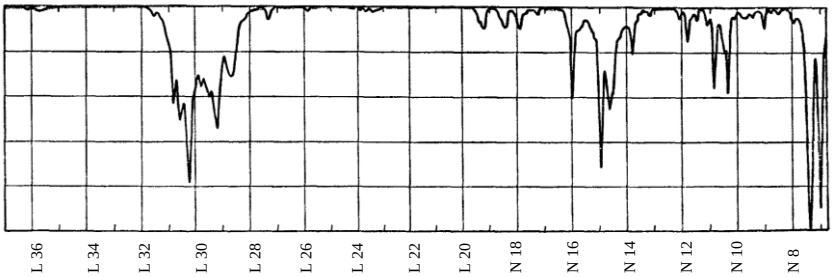
47. Интерпретируйте ИК-спектр соединения $C_4H_{11}ON$ и определите его структуру.



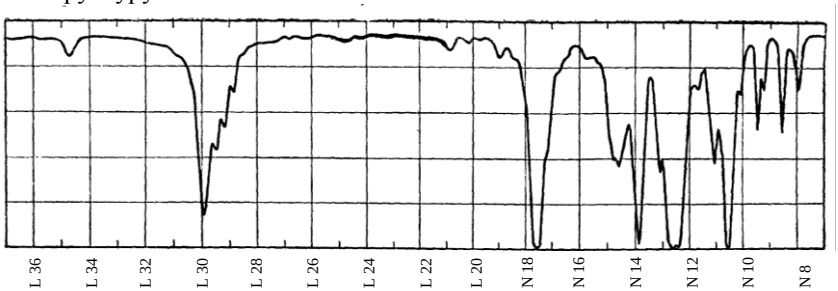
48. Сделайте заключение о структуре линейного углеводорода состава C_6H_{10} по его ИК-спектру.



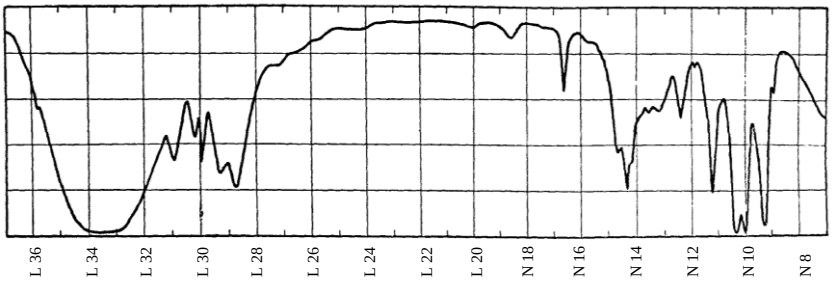
49. Установите, какому веществу принадлежит ИК-спектр, если известно, что молекулярная масса этого вещества не превышает 100 а.е.м.



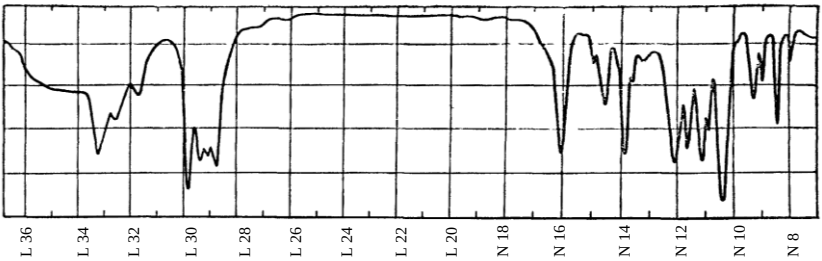
50. Интерпретируйте ИК-спектр соединения $C_4H_8O_2$ и определите его структуру.



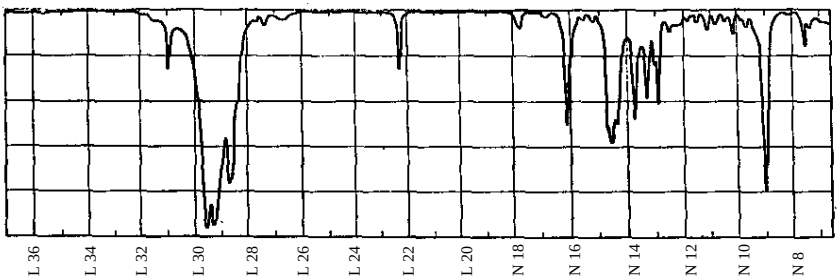
51. Интерпретируйте ИК-спектр соединения C_3H_6O и определите его структуру.



52. Интерпретируйте ИК-спектр соединения C_2H_7ON и определите его структуру.



53. Напишите структурную формулу углеводорода C_9H_{14}, если известно, что он синтезирован, исходя из н-бутилацетилена с применением реакции Фаворского, и имеет ИК-спектр, приведенный на рисунке



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. — М.: Мир, 2006. — 683 с.

2. Драго Р. Физические методы в химии. — М.: Мир, 1981. Т. 1. — 422 с.; Т. 2. — 456 с.

3. Мальцев А.А. Молекулярная спектроскопия. — М.: Изд-во МГУ, 1980. — 272 с.

4. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. — М.: Мир, 1982. — 328 с.

5. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. — М.: Мир, 1963. — 590 с.

6. Беллами Л. Новые данные по инфракрасным спектрам сложных молекул. — М.: Мир, 1971. — 318 с.

7. Кесслер И. Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе. — М.: Мир, 1964. — 361 с.

8. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений: Пер. с англ. — М.: Мир, 1966. — 408 с.

9. Збинден Р. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров: Пер. с англ. — М.: Мир, 1966. — 245 с.

10. Инфракрасные спектры поглощения полимеров и вспомогательных веществ / Под ред. В.М. Чулановского. — Л.: Химия, 1969. — 288 с.

11. Сущинский М.М. Комбинационное рассеяние света и строение вещества. — М.: Наука, 1981. — 305 с.

12. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. — М.: Изд-во МГУ, 1979. — 240 с.

— ГЛАВА VI —

ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

6.1. Общие сведения

Методы молекулярной электронной спектроскопии (ЭС) широко используются как в лабораторной практике, так и в технологических процессах. Наиболее известны два варианта ЭС: абсорбционная и эмиссионная спектроскопия. В первом случае дело имеют с электронными спектрами поглощения (ЭСП), во втором со спектрами флуоресценции и фосфоресценции.

Электронные спектры поглощения возникают в результате переходов электронов в возбужденные состояния и наблюдаются в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях (200–1000 нм) электромагнитного излучения. Энергии переходов составляют 120–600 кДж/моль (30–140 ккал/моль) (см. табл. 6.1) и близки по величине к энергии химической связи.

Таблица 6.1

Цвет, частота и энергия световых квантов

Цвет (вид излучения)	Длина волны, нм	Частота, 10^{14} Гц	Волновое число, 10^4 $см^{-1}$	Энергия		
				эВ	кДж/моль	ккал/моль
Инфракрасный	1000	3.00	1.00	1.23	120	28.5
Красный	700	4.28	1.43	1.77	171	40.8
Оранжевый	620	4.84	1.61	2.00	196	46.8
Желтый	580	5.17	1.72	2.14	206	49.3
Зеленый	530	5.66	1.89	2.34	226	53.9
Синий	470	6.38	2.13	2.63	254	60.8

Окончание таблицы 6.1

Цвет	Длина волны, нм	Частота, 10^{14} Гц	Волновое число, 10^4 $см^{-1}$	Энергия		
				эВ	кДж/моль	ккал/моль
Фиолетовый	420	7.14	2.38	2.95	285	68.1
Близкий ультрафиолетовый	300	10.0	3.33	4.15	400	95.7
Далекий ультрафиолетовый	200	15.0	5.00	6.22	600	143

Изучение электронных спектров поглощения и испускания молекул в видимой области света позволило объяснить окраску веществ. Например, если некоторый объект содержит молекулы, которые поглощают синий цвет, в отраженном белом свете он будет выглядеть красным. Зеленая окраска растительности обусловлена отражением белого света от листьев, которые содержат хлорофилл — молекулы, способные поглощать и в красной и в синей областях спектра.

Электронные спектры дают информацию об электронной структуре молекул, т.е. о распределении энергетических уровней и степени их заполнения. Анализ спектров создает основу для проверки и развития различных аспектов теории строения молекул и межмолекулярных взаимодействий. С помощью электронной спектроскопии (ЭС) химики решают множество практически важных задач. Это, прежде всего, идентификации веществ, их количественный и качественный анализ, определение состава смесей и др.

Объекты исследования электронной спектроскопии могут находиться в любом состоянии: газы, жидкости, стекла, жидкие кристаллы, кристаллы, порошки. Следует отметить, что электронные спектры газообразных образцов усложнены колебательной и вращательной структурой, тогда как тонкие детали спектра для жидких и твердых веществ исчезают из-за уширения полос по причине межмолекулярных взаимодействий.

6.2. Физические основы метода

6.2.1. Законы поглощения света. Законы поглощения света дают соотношение между величиной поглощения излучения и количеством поглощающего вещества. Все они справедливы для монохроматического излучения.

Первый закон, сформулированный Бугером в 1729 году, но обыкновенно приписываемый Ламберту, выражает зависимость между интенсивностью прошедшего излучения и толщиной слоя поглощающего вещества:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot l}, \tag{6.1}$$

где I_0 — интенсивность падающего монохроматического излучения; I — интенсивность прошедшего монохроматического излучения; l — толщина поглощающего слоя; α — коэффициент поглощения, являющийся индивидуальной характеристикой вещества для каждой длины волны, т.е. $\alpha = f(\lambda)$.

Обычно пользуются логарифмической формой записи:

$$\lg I_0/I = k \cdot l, \tag{6.2}$$

где $k = 0.4343 \cdot \alpha$; $\lg I_0/I$ называется оптической плотностью и обозначается A

$$A = k \cdot l. \tag{6.3}$$

Данную формулу применяют при изучении твердых тел. При этом необходимо учитывать, что k величина анизотропная, т.е. в монокристалле k зависит от направления прохождения света по отношению к кристаллографическим осям.

Второй закон, сформулированный Бером в 1862 году, выражает связь между интенсивностью прошедшего излучения и концентрацией поглощающего вещества в растворе: поток параллельных лучей монохроматического излучения при прохождении через раствор поглощающего вещества концентрации C ослабляется по закону

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot C \cdot l}, \; A = \lg I_0/I = k \cdot C \cdot l, \tag{6.4}$$

где $k = 0.4343 \cdot \alpha$; α и k — коэффициенты поглощения, которые характеризуют поглотительную способность индивидуального вещества. Если концентрация выражена в молях на литр и толщина слоя в сантиметрах, то коэффициент поглощения называется молярным коэффициентом поглощения (или молярной экстинкцией) и обозначается ε, тогда

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot l. \tag{6.5}$$

Данную формулу применяют при изучении растворов и определении концентрации растворенного в них вещества. Линейная зависимость между оптической плотностью A и концентрацией сохраняется при соблюдении условия монохроматичности излучения и отсутствии превращений вещества в растворе, т.е. процесов ассоциации и комплексообразования (ε = const). Экспериментальная проверка подчинения растворов данного вещества закону Бера заключается в исследовании зависимости оптической плотности от концентрации при данной длине волны. Задача определения концентрации известного компонента может быть решена и в том случае, когда уравнение (6.5) нелинейно. Однако для этого необходимо построить калибровочный график с минимальным шагом в области ожидаемого его содержания.

6.2.2. Принципы регистрации спектров. Спектры поглощения в области 200–1000 нм исследуются при помощи приборов, основанных на оптическом методе разложения излучения. Эти приборы включают источник излучения, монохроматор, приемник излучения и регистрирующее устройство (рис. 6.1).

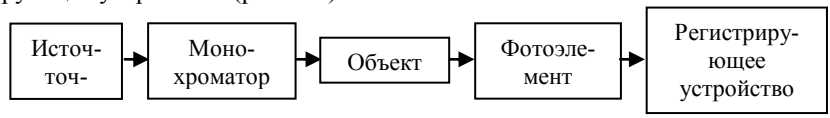


Рис. 6.1. Блок-схема спектрофотометра

Источниками излучения служат водородная лампа (200-350 нм) и лампа накаливания (350–1000 нм). В качестве приемников излучения используются фотоэлементы или фотоумножители. Монохроматор снабжен кварцевой оптикой. В современных приборах кварцевая призма заменяется соответствующими дифракционными решетками.

6.2.3. Способы изображения спектров поглощения. Электронные спектры поглощения записывают в виде зависимости величины поглощения от длины волны (ангстремы — Å, нанометры — нм) или частоты (обратные сантиметры — $см^{-1}$). Величина поглощения может быть выражена процентом поглощения $[(I_0\text{-}I)/I_0 \cdot 100]$, процентом пропускания $(I/I_0 \cdot 100)$, оптической плотностью $(A = \lg I_0/I)$, коэффициентом молярного поглощения (ε) или его логарифмом (lg ε).

Вид спектра поглощения зависит от выбора координат. В качестве иллюстрации на рис. 6.2 приведен спектр раствора фенантрена в различных координат. Если спектры записаны в осях lg ε от длины волны (рис. 6.2.1), волнового числа (рис. 6.2.3) или частоты (рис. 6.2.5), то они качественно имеют один и тот же вид. Напротив, если спектры записаны в осях коэффициент молярного поглощения (рис. 6.2.2), оптическая плотность (рис. 6.2.4) или процент пропускания (рис. 6.2.6) от длины волны электромагнитного излучения, то отображение спектров различно.

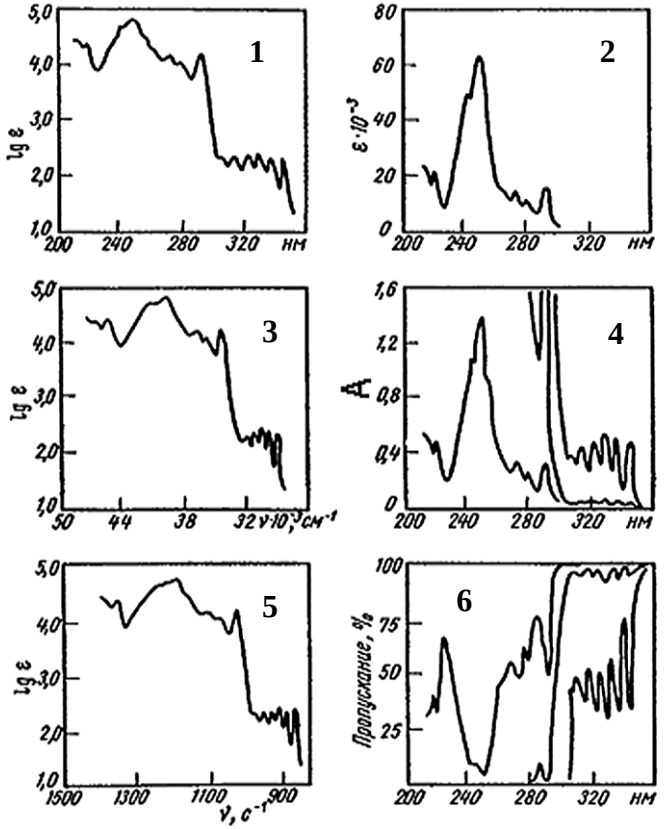


Рис. 6.2. Электронный спектр поглощения раствора фенантрена в различных координатах

Важным свойством оптической плотности является ее аддитивность. Это значит, что оптическая плотность раствора, содержащего несколько химически не взаимодействующих компонентов, складывается из оптических плотностей, создаваемых каждым из этих компонентов, т.е. величина молярной экстинкции (ε) индивидуального компонента не зависит от присутствия в растворе другого компонента

Аддитивность оптической плотности — одно из необходимых условий, определяющих возможность анализа многокомпонентных систем. Второе условие, соблюдение которого необходимо при количественном анализе таких систем — различие в спектрах поглощения у компонентов смеси. Рассмотрим, каким образом можно определить содержание каждого из компонентов на примере анализа двухкомпонентной смеси. Пусть компоненты I и II с концентрациями C^{I} и C^{II} содержаться в общем смешанном растворе. Спектры поглощения для индивидуальных компонентов (кривые I и II) схематически показаны на рис. 6.3.

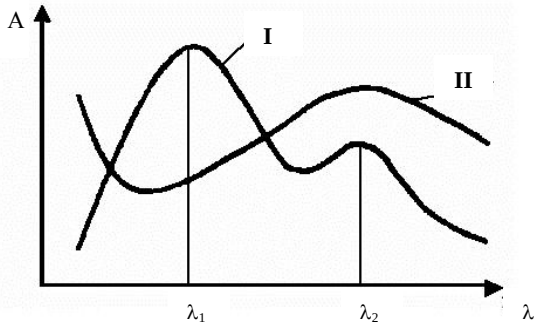


Рис. 6.3. Зависимость оптической плотности растворов индивидуальных компонентов (**I** и **II**) от длины волны падающего света

Оптическая плотность раствора при любой длине волны будет складываться из оптических плотностей первого и второго компонентов, т.е. выполняется правило аддитивностей. Тогда, оптические плотности смешанного раствора при длинах волн λ_1 и λ_2 описываются следующими уравнениями:

$$A_1(\lambda_1) = \varepsilon_1^{I} \cdot C^{I} \cdot l + \varepsilon_1^{II} \cdot C^{II} \cdot l \quad (\text{для } \lambda_1) ; \qquad (6.6а)$$

$$A_2(\lambda_2) = \varepsilon_2^{I} \cdot C^{I} \cdot l + \varepsilon_2^{II} \cdot C^{II} \cdot l \quad (\text{для } \lambda_2) , \qquad (6.6б)$$

здесь ε_1^{I}, ε_1^{II}, ε_2^{I} и ε_2^{II} — молярные коэффициенты экстинкции каждого из компонентов при длинах волн λ_1 и λ_2 излучения соответственно.

Решение указанной системы уравнений позволяет найти каждую из концентраций C^{I} и C^{II}. Экспериментально измеряются оптические плотности A_1 и A_2 смешанного раствора.

Аддитивность оптических плотностей и различие в спектрах поглощения индивидуальных компонентов позволяет решать систему из трех уравнений и находить концентрации трех веществ в их смеси и т.д.

6.3. Классификация электронных переходов

Связь электронных спектров со строением органических соединений

Окраску веществ всегда связывали со строением молекул, считая, что цвет соединения обуславливается наличием ненасыщенных группировок (ароматические циклы, группы с изолированными и сопряженными кратными связями и др.). В 1876 г. Витт ввел для таких атомных групп термин «**хромофоры**», положив начало хромофорной теории цветности. Концепция хромофоров базировалась на анализе большого количества экспериментального материала и заключалась в следующем. Конкретные атомные группы-хромофоры (табл. 6.2) поглощают в определенных областях спектра с определенной интенсивностью поглощения независимо от того, в состав какой молекулы они входят.

Тогда же было введено понятие «**ауксохромы**» для групп, не имеющих собственного поглощения в видимой области, но углубляющих окраску хромофоров. Впоследствии понятие «хромофоры» было распространено на группировки, поглощающие не только в видимой, но и в ультрафиолетовой области.

Для описания изменений в электронных спектрах молекул при их модифицировании и межмолекулярном взаимодействии были введены термины:

- **гипсохромный сдвиг** (синий сдвиг) — для смещения полос поглощения в сторону коротких волн;
- **батохромный сдвиг** (красный сдвиг) — для смещения полос поглощения в сторону длинных волн;
- **гиперхромный эффект** — увеличение интенсивности поглощения;
- **гипохромный эффект** — уменьшение интенсивности поглощения.

Все приведенные термины используются и в настоящее время.

Концепция хромофоров, несмотря на кажущуюся простоту, очень наглядна и сыграла большую роль в развитии теории цветности и метода электронной спектроскопии в частности.

Таблица 6.2

УФ полосы поглощения некоторых изолированных хромофоров

Хромофорная группа	$\lambda_{макс}$, нм	$\varepsilon_{макс}$	Переход	Растворитель
Этиленовая $CH_2=CH_2$	165	15000	$\pi\rightarrow\pi^*$	Газ
	193	11500	$\pi\rightarrow\pi^*$	Гептан
$RCH=CH_2$	177			
RCH=CHR-транс	180			
-цис	183		$\pi \rightarrow \pi^*$	
Ацетиленовая	173	6000	$\pi \rightarrow \pi^*$	»
$HC\equiv CH$	190	1900	$n \rightarrow \pi^*$	н-Гексан
Карбонильная	280	15	$n \rightarrow \pi^*$	
$(CH_3)_2C=O$	290	16	$n \rightarrow \pi^*$	Гептан
	204	60	$\pi \rightarrow \pi^*$	
$CH_3CH=O$	190	5000		Вода
Карбоксильная			—	»
CH_3COOH	< 160	—		—
Азометиновая >C=N-		4,5	$n \rightarrow \pi^*$	
(ацетоксим)	347			Диоксан
Нитрильная $-C\equiv N$		100		
(ацетонитрил)	300	20		
Азо –N=N-	665	12	$n \rightarrow \pi^*$	Эфир
(азометан)	270			
Нитрозо –N=O		19	$n \rightarrow \pi^*$	Диоксан
(нитрозобутан)	271			
Нитральная $-ONO_2$		1120	$n \rightarrow \pi^*$	Спирт
(этилнитрат)	218,5		$n \rightarrow \pi^*$	
Нитро $-NO_2$	346,5			
(нитрометан)				Петролейный
Нитрильная –ONO	210			эфир
(амилнитрит)	<	1500	—	

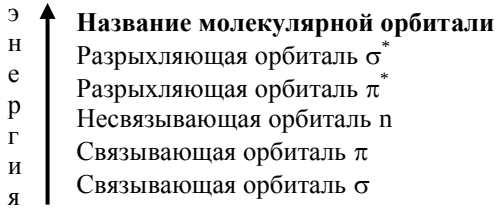
	180			

Окончание таблицы 6.2

Хромофорная группа	$\lambda_{макс}$, нм	$\varepsilon_{макс}$	Переход	Растворитель
Сульфоксидная >S=O (циклогексилметилсульфоксид)	210	1500	$n \rightarrow \pi^*$	Спирт
Сульфоновая $>SO_2$ (диметилсульфон)	180			

Для расчета электронных спектров молекул и их интерпретации наиболее широко применяется метод молекулярных орбиталей (МО), при этом предполагается, что для атомов, входящих в состав молекулы, внутренние электроны и электроны, не участвующие в образовании химических связей, сохраняют ту же энергию, что и в индивидуальных атомах (находятся на атомных орбиталях). Валентные же электроны располагаются теперь на новых энергетических уровнях, отличающихся от атомных. Эти уровни — молекулярные орбитали (МО) характеризуются своими волновыми функциями. В приближении МО ЛКАО молекулярные орбитали образуются как линейные комбинации отдельных атомных орбиталей, и каждая молекула имеет набор МО со своими волновыми функциями. Квадрат волновой функции описывает вероятность нахождения электрона в данной точке пространства вблизи молекулы.

В органических соединениях поглощение в УФ и видимой областях связано с переходами электронов, расположенных на связывающих МО (σ- и π-электроны) и электронов неподеленных пар гетероатомов (n-электроны) на разрыхляющие МО. Обычная последовательность (по энергии) молекулярных орбиталей в молекуле органического соединения следующая:



Электронные переходы при поглощении УФ и видимого излучения могут быть классифицированы по типу молекулярных орбиталей, между которыми происходят переходы, или в соответствии с симметрией состояний. Второй способ боле общий и может быть использован для всех веществ, однако является боле сложным и требует знания теории точечных групп симметрии.

Так по классификации Каша электронные переходы обозначаются как $\boldsymbol{\pi}\rightarrow\boldsymbol{\pi}^*$, $\sigma\rightarrow\sigma^*$, $\boldsymbol{n}\rightarrow\boldsymbol{\pi}^*$, $\boldsymbol{n}\rightarrow\sigma^*$.

По Малликену существуют три класса переходов внутри электронной оболочки молекулы: $\boldsymbol{N}\rightarrow$ V, $\boldsymbol{N}\rightarrow$ Q и $\boldsymbol{N}\rightarrow$ R , причем символ N соответствует основному (нормальному) состоянию молекулы (рис. 6.4).

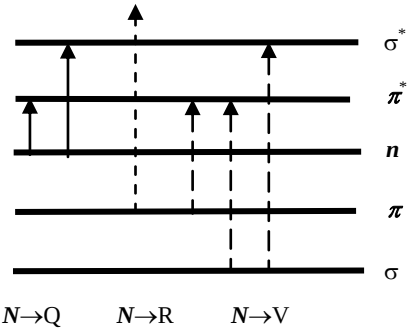


Рис. 6.4. Типы электронных переходов

Класс $\boldsymbol{N}\rightarrow$ V включает переходы электрона со связывающих на разрыхляющие орбитали, т.е. $\sigma\rightarrow\boldsymbol{\pi}^*$; $\sigma\rightarrow\sigma^*$ и др. Эти переходы дают полосы средней и сильной интенсивности, которые лежат в относительно коротковолновой области спектра.

Класс N $\rightarrow$ Q включает переходы с несвязывающих на разрыхляющие орбитали, т.е. $\boldsymbol{n}\rightarrow\pi^*$; $\boldsymbol{n}\rightarrow\sigma*$ и др. Этим переходам соответствуют линии относительно слабой интенсивности, которые лежат в сравнительно длинноволновой области.

Ридберские переходы ($\boldsymbol{N}\rightarrow$ R) соответствуют возбуждению электронов до более высоких по энергии оболочек. Они лежат в коротковолновой области (обычно вакуумная УФ область) и имеют высокую интенсивность.

Для предварительного анализа ЭСП удобно пользоваться диаграммой (рис. 6.5), на которой представлены расположения полос поглощения (λ, ω), их интенсивности (ε — сильная, средняя, слабая) и сдвиг каждой полосы ($\rightarrow$ синий или $\leftarrow$ красный) при увеличении полярности растворителя, или полярности замещающей группы вблизи хромофора.

Например, наименьшей энергии (из диаграммы) требует переход $\boldsymbol{n \rightarrow \pi^*}$, который наблюдается в алифатических альдегидах и кетонах (λ = 270–300 нм, с ε ~20). Рассмотрим ряд соединений: CH_3–(CO)–H; CH_3–(CO)–CH_3; CH_3– (CO)–Cl. В ряду с увеличением электроотрицательности заместителя (слева направо) возрастает энергия перехода, уменьшается длина волны полосы поглощения соответственно 293.4; 279.0; 235.0 нм

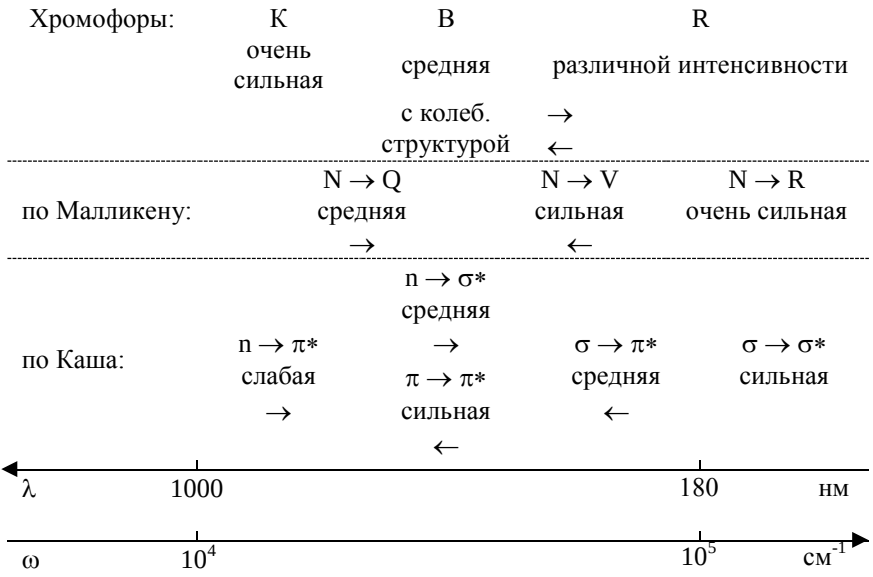


Рис. 6.5. Характеристики различных типов электронных переходов

Влияние растворителя можно проиллюстрировать на примере ацетона CH_3–(CO)–CH_3: λ_{max} (нм) полосы $\boldsymbol{n \rightarrow \pi^*}$ меняется от 279 в гексане до 277 в хлороформе, 272 в этаноле, 270 в метаноле, 264.5 в воде. Причиной является межмолекулярное взаимодействие: молекулы полярного растворителя понижают энергию электронов несвязывающей орбитали,

увеличивают разницу в энергиях n и π^* орбиталей, т.е. приводит к синему смещению полосы поглощения.

Кроме того, возбужденные состояния молекулы для указанных на рис. 6.4 переходов могут быть синглетные (S) или триплетные (T) в зависимости от того происходит ли возбуждение одного из спаренных электронов из основного состояния молекулы с сохранением (S) или изменением (T) спина. Соответственно переходы обозначаются как $S \rightarrow S$ или $S \rightarrow T$.

Общая характеристика электронных переходов при абсорбции ($\uparrow$) и эмиссии ($\downarrow$) может быть представлена диаграммой изображенной на рис. 6.6. Здесь первые и вторые возбужденные состояния представлены набором трех колебательных подуровней.

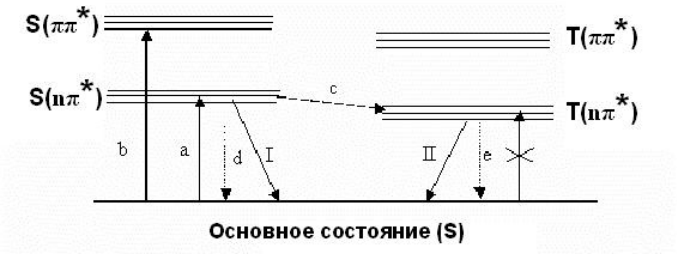


Рис. 6.6. Общая картина переходов:
a, b — прямое возбуждение; c — заселение триплетного состояния; d, e — безызлучательные переходы; I и II — переходы с испусканием квантов (люминесценция); I — флуоресценция; II — фосфоресценция

Следует отметить, что каждому электронному состоянию соответствует набор колебательных уровней (подуровней). Поэтому электронные переходы с учетом колебательных состояний называют вибронными.

6.4. Правила отбора

Для электронных переходов существуют правила отбора, которые делят их на разрешенные и запрещенные. Линии разрешенных переходов наблюдаются с достаточно большой интенсивностью, тогда как

запрещенные переходы не наблюдаются, или их интенсивность мала. Интенсивность линии пропорциональна вероятности перехода.

Правила отбора по мультиплетности. Запрещены переходы между состояниями различной мультиплетности. Мультиплетность в общем случае выражается в виде удвоенной суммы спинов (m_s) неспаренных электронов данного состояния плюс единица: $2\Sigma m_s+1$. Таким образом, чаще всего, имеют дело с синглетными (1) и триплетными (3) состояниями. В соответствии с правилом отбора по мультиплетности разрешены переходы S → S (T → T) и запрещены S → T (основное состояние всегда синглетное см. рис. 6.6).

Правила отбора по симметрии:

Для центросимметричных молекул разрешены переходы между состояниями различной симметрии по отношению к центру симметрии g → u и u → g {g — gerade (симметричный); u — ungerade (антисимметричный)}. Переходы g → g и u → u запрещены. Отметим, что данное правило отбора более наглядно при рассмотрении атомных спектров, в которых переходы с s-орбитали на s-орбиталь, например 1S → 2S, (g → g) или с 2p-орбитали на 3p-орбиталь (u → u) запрещены, тогда как переходы с s-орбитали на p-орбиталь (g → u) являются разрешенными.

В общем случае это правило формулируется следующим образом. Разрешены переходы, для которых симметрия возбужденного состояния совпадает с симметрией одного из компонентов момента перехода.

Запрещены переходы, при которых происходит возбуждение более чем одного электрона.

Общее требование для поглощения молекулой кванта электромагнитного излучения hν заключается в том, что “вектор электрического поля должен совершить работу по перемещению электрона”, т.е. изменить дипольный момент молекулы.

Перечисленные правила отбора выведены из рассмотрения чисто электронных волновых функций без учета колебательных и вращательных волновых функций, спин-орбитального и спин-спинового взаимодействий. Именно поэтому в спектрах молекул запрет может сниматься, тогда проявляются запрещенные переходы, однако, в виде полос малой интенсивности.

6.5. Сила осциллятора

Обычно поглощение происходит не при строго фиксированной частоте электромагнитного излучения, а распространяется на интервал частот. В электронных спектрах поглощения представлены не линии, а полосы конечной, легко наблюдаемой ширины ($\Delta\nu$, или $\Delta\lambda$). Поэтому истинное значение интенсивности поглощения при электронном переходе выражает *интегральный коэффициент поглощения* (***J***), который является суммой коэффициентов поглощения для всех частот полосы. Его часто называют интегральной интенсивностью (6.7)

$$J = \int \varepsilon(\nu) d\nu \qquad (6.7)$$

(для расчета величины J частоту квантов электромагнитного излучения (ν) выражают в единицах волнового числа, $см^{-1}$).

Интегральная интенсивность связана с другой характеристикой перехода, силой осциллятора f соотношением:

$$f = \frac{4m_e \cdot c \cdot \varepsilon_0}{N_A \cdot e^2} J \ , \qquad (6.8)$$

где m_e — масса электрона $m_e = 9.1 \cdot 10^{-31}$ кг; c — скорость света, $c = 3 \cdot 10^8$ м/с; ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ $Кл^2/(м^2 \cdot Н)$; N_A — число Авогадро, $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$ $моль^{-1}$; e — заряд электрона, $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл.

Перемножение констант в системе СИ дает следующую формулу для расчета: $\boldsymbol{f} = 6.259 \cdot 10^{-9} \boldsymbol{J}$. Дальнейшее преобразование с учетом поправки на влияние среды приводит к уравнению:

$$\boldsymbol{f} = 4.315 \cdot 10^{-9} \int \varepsilon d\nu \ , \qquad (6.9)$$

где $\int \varepsilon d\nu$ — интегральная интенсивность, которая измеряется площадью полосы поглощения.

Для единственного и симметричного максимума можно использовать приближенную формулу:

$$\boldsymbol{f} \approx 4.6 \cdot 10^{-9} \cdot \varepsilon_{max} \cdot \Delta\nu_{1/2} \ , \qquad (6.10)$$

где ε_{max} — молярный коэффициент экстинкции в максимуме полосы поглощения; $\Delta\nu_{1/2}$ — полуширина полосы, ширина на ее полувысоте.

Полосы поглощения, отвечающие разрешенным переходам, имеют $\boldsymbol{f} = 1 \div 0.1$ и $\lg\varepsilon \geq 4$. Если $\boldsymbol{f} \leq 0.001$, то переход запрещен.

Таким образом, непосредственно из эксперимента по ЭСП можно рассчитать силу осциллятора $\boldsymbol{f}$ по уравнению (6.10).

Путем квантовохимических расчетов тоже можно получить значение ***f***, пользуясь связью силы осциллятора с моментом перехода: ***f*** = = $к \cdot \nu_{max} \cdot M^2$, где к — постоянная; М — момент перехода, следовательно:

$$\boldsymbol{f} = 4.315 \cdot 10^{-9} \int \varepsilon d\nu = к \cdot \nu_{max} M^2. \qquad (6.11)$$

Момент перехода (точнее интеграл момента перехода) отражает перераспределение электронной плотности при электронном переходе, изменение дипольного момента молекулы. Он выражается как

$$M = \int \psi * e\mathbf{r} \ \psi \, d\tau, \qquad (6.12)$$

где ψ и ψ* — электронные волновые функции соответственно основного и возбужденного состояний. Вектор **r** можно считать вектором «усредненного расстояния» между электронами и ядрами, тогда $e \cdot \mathbf{r}$ — оператор электрического дипольного момента. Момент перехода содержит составляющие по основным координатам $M^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2$. Если хотя бы одна из составляющих отлична от нуля, то переход разрешен, т.е. M > и ***f*** > 0. Если M = 0, то изменение дипольного момента не наблюдается, такой переход запрещен. В этом заключается общее правило отбора.

6.6. Электронный спектр поглощения формальдегида

Связь электронных переходов с энергией (расположением) и конфигурацией молекулярных орбиталей легко проследить на примере молекулы формальдегида.

В формальдегиде поглощение карбонильной группы, которая является главным хромофором в данной молекуле, связано с переходами электронов кратной связи C=O и переходами ***n***-электронов неподеленной пары атома кислорода (рис. 6.7). Конфигурации молекулярных орбиталей изображены на рис. 6.8. Например, ***π***-орбитали карбонильной группы возникают при взаимодействии 2p-орбиталей атомов углерода и кислорода. Проанализируем схему энергетических уровней изображенных на рис.7. В наиболее длинноволновой области будет наблюдаться поглощение, вызываемое $n_b \rightarrow \pi^*$-переходом (1 на рис. 6.7). Этот переход запрещен по симметрии, поэтому соответствующая полоса проявляется в спектре при 295 нм с малой интенсивностью (ε_{295}=10). В более

коротковолновой области проявляются полосы $n_b \rightarrow \sigma^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$-переходов (2 и 3 на рис. 6.7). Соответствующие переходы разрешены и имеют высокую интенсивность. Они проявляются в спектре в виде полос поглощения, максимумы которых находятся при 185 и 155 нм соответственно. Коротковолновая полоса ($\lambda_{макс}$ = 155 нм) является наиболее интенсивной.

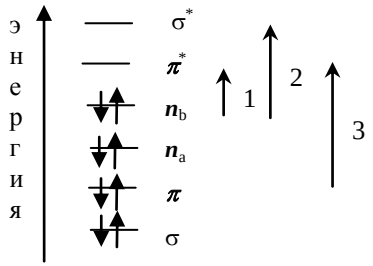


Рис. 6.7. Относительные энергии молекулярных орбиталей карбонильной группы формальдегида

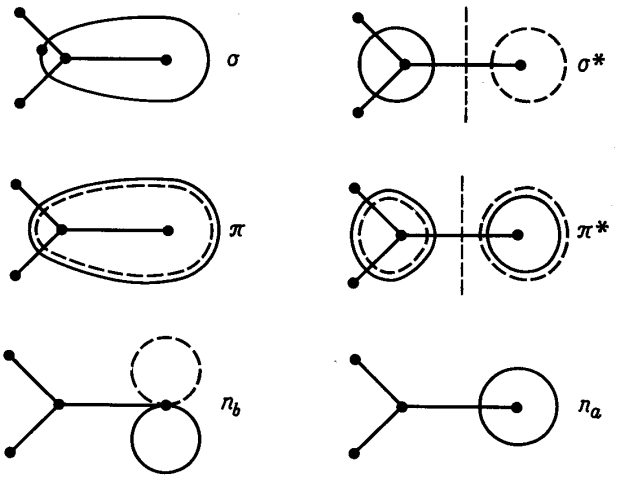


Рис. 6.8. Формы молекулярных орбиталей молекулы формальдегида

6.7. Электронные переходы с переносом заряда

В электронной спектроскопии выделяют так называемые ПЗ-переходы, или особые переходы с переносом заряда. Они отражают переход электрона с орбитали, локализованной в одной части молекулы на орбиталь, локализованную в другой ее части. Эти орбитали будут называться соответственно донорной и акцепторной орбиталями. Различают переходы с внутримолекулярным переносом заряда (ВПЗ) и переходы в комплексах с переносом заряда (КПЗ). Переходом первого типа (ВПЗ) можно назвать перенос заряда с аминогруппы анилина на разрыхляющую МО ароматического кольца. Такой переход по Каша обозначают как $\ell \rightarrow \alpha_\pi$, где ℓ — орбиталь неподеленной пары электронов атома азота, а α_π — разрыхляющая π-орбиталь бензольного кольца, хотя формально этот переход можно отнести к типу $n \rightarrow \pi^*$.

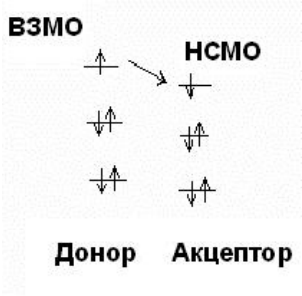
ВПЗ наблюдается так же в молекулярных ионах, таких как MnO_4^-, CrO_4^- и др. Электрон с несвязывающей орбитали кислорода может переходить на вакантную орбиталь атома металла (Mn, Cr), при этом металл восстанавливается. Этот переход является так же причиной наличия окраски: MnO_4^- (фиолетовый), CrO_4^- (желтый). Многие неорганические анионы поглощают лишь в УФ области, поэтому в видимой области они бесцветные (табл. 6.3).

Таблица 6.3

Полосы поглощения некоторых неорганических анионов в водных и спиртовых растворах

Анион	$\lambda_{макс}$	$\varepsilon_{макс}$	Анион	$\lambda_{макс}$	$\varepsilon_{макс}$
Cl^-	1810	10000	$S_2O_3^{2-}$	2200	4000
Br^-	1995	11000			
	1900	12000	NO_2^-	3546	23
I^-	2260	12600		2100	5380
	1940	12600		2870	9
OH^-	1870	5000	NO_3^-	3025	7
SH^-	2300	8000		1963	8800

В КПЗ две самостоятельные частицы образуют, так называемую, контактную пару, т.е. единое целое, новую частицу. В этой контактной паре происходит перенос заряда с МО орбитали одной частицы (донора) на



МО орбиталь другой частицы (акцептора). Переход с переносом заряда наблюдается в комплексе бензол – иод и может быть представлен как (6.13):

$$C_6H_6 \cdot I_2 \xrightarrow{h\nu} C_6H_6^+ \cdot I_2^- \quad . \qquad (6.13)$$

Образование этого комплекса сопровождается появлением длинноволновой полосы переноса заряда и изменением окраски раствора. Перенос электрона осуществляется с верхней занятой орбитали (ВЗМО) донора на нижнюю свободную орбиталь (НСМО) акцептора.

Переходы КПЗ характерны и для октаэдрических комплексов переходных металлов типа ML_6 (М-металл, L-лиганд), в которых может наблюдаться переход электрона с заполненной орбитали лиганда на свободную ***d***-орбиталь металла (L→ M).

Окраску аквакомплексов переходных металлов обычно приписывают наличию переходов d → d в атоме металла. В октаэдрическом поле лигандов ***d*** — АО центрального атома расщепляются на два набора (из теории кристаллического поля лигандов — ТКП). Расстояние между ними не очень велико, и возбуждение электронов с t_{2g}-орбитали на e_g-орбиталь объясняет поглощение в видимой области спектра. На рис. 6.9 показан спектр $[Ti(H_2O)_6]^{3+}Cl_3^-$. Переход при 20000 $см^{-1}$ (500 нм) можно приписать переходу $t_{2g} \rightarrow e_g$ одного ***d***-электрона. Этот переход в правилах отбора характеризуется как g→g переход и запрещен правилом (2).

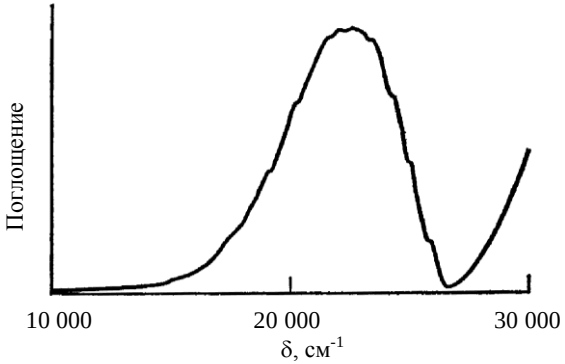


Рис. 6.9. Электронное поглощение для $[Ti(H_2O)_6]Cl_3$

Запрет для перехода g → g может быть снят, если симметрия молекулы нарушится колебанием. Колебание, показанное на рис. 6.10, лишает комплекс центра симметрии и поэтому нарушает g, u — классификацию орбиталей. При отсутствии центра симметрии d-d переход разрешен, и поэтому комплекс способен поглощать электромагнитное излучение.

Поскольку электронные d-d переходы зависят от колебаний лигандов в комплексе относительно центрального атома, они называются вибронными.

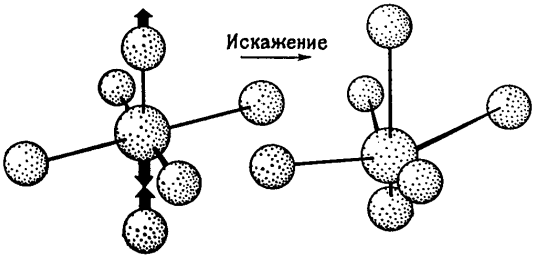


Рис. 6.10. Вибронный переход в октаэдрическом комплексе

Интенсивность полос поглощения, отвечающих вибронным переходам мала, поэтому окраска таких комплексов чаще всего слабая. Кроме того, при полностью заполненных ***d***-орбиталях (10 электронов) такие переходы невозможны и аква-комплексы Zn и Cd бесцветны (табл. 6.4).

Таблица 6.4

Окраска аквакатионов некоторых элементов и заполнение *d*-орбиталей

Катион	Число ***d***-электронов	Число неспаренных электронов	Цвет
Mn^{2+}	5	2	Слабо-розовый
Co^{2+}	7	3	Розовый
Ni^{2+}	8	2	Зеленый
Cu^{2+}	9	1	Синий
Zn^{2+}	10	—	Бесцветный

Cd^{2+}	10	—	—

6.8. Колебательная структура и принцип Франка–Кондона

В некоторых жидких образцах и в газах колебательная структура электронной полосы поглощения может быть разрешена и использована для получения информации о колебательных характеристиках молекул в возбужденном состоянии. Проявление колебательной структуры в электронных спектрах можно объяснить на основе принципа Франка–Кондона. **За то очень короткое время, которое необходимо для электронного перехода (порядка 10^{-15} с), атомы в молекуле не успевают заметно изменить свое положение.** При этом молекула в возбужденном состоянии будет иметь ту же самую молекулярную конфигурацию и колебательную кинетическую энергию, как и в момент поглощения фотона в основном состоянии.

Общего правила отбора, которое налагало бы ограничения на изменения в колебательном состоянии, сопровождающие электронный переход, не существует. Часто переходы происходят с основного колебательного уровня ($\boldsymbol{\upsilon}_o$) основного электронного состояния на многочисленные колебательные уровни ($\boldsymbol{\upsilon}'_o$, $\boldsymbol{\upsilon}'_1$, $\boldsymbol{\upsilon}'_2$ и т.д.) данного возбужденного состояния. Такие переходы дают колебательную тонкую структуру основной полосы электронного перехода (рис. 6.11).

Рис. 6.11. Спектр, усложненный колебательной структурой

Переходы с основного уровня (υ_o) на υ'_o, υ'_1 или υ'_2 обозначают как переходы 0→0, 0→1 или 0→2 соответственно.

6.9. Процессы в электронно-возбужденных состояниях

Рассмотрим процессы, которые происходят после поглощения света и образования электронно-возбужденных состояний. Отметим, что электронно-возбужденное состояние является неустойчивым при обычных условиях, поэтому происходит потеря (деградация) энергии и переход молекулы в основное устойчивое состояние. Такой «обратный» переход может осуществляться различными вариантами.

Первый вариант: энергия возбуждения переходит в колебание, вращение и поступательное движение соседних молекул (термическая деградация), т.е. в тепловую энергию окружающей среды.

Второй вариант: энергия возбуждения приводит к химическим реакциям (фотохимические превращения), в частности диссоциация молекулы.

Третий вариант: энергия возбуждения отдается путем испускания фотона (излучательный переход – эмиссия).

Мы будем рассматривать только последний вариант.

Различают два механизма излучательной дезактивации возбужденного состояния: флуоресценция и фосфоресценция. При флуоресценции испускаемое излучение сразу же прекращается (10^{-12} – 10^{-15} с), когда убирают источник возбуждения. При фосфоресценции излучение может продолжаться достаточно длительное время (секунды, минуты или даже часы). Оба процесса являются многостадийными.

Флуоресценция. Последовательность стадий, описывающих процесс флуоресценции, приведена на рис. 6.12. Первоначальное поглощение кванта света переводит молекулу на колебательные энергетические уровни более высокого электронного состояния.

Если записать спектр поглощения, то он должен иметь вид, показанный на рис. 6.12а. В возбужденном состоянии молекула подвергается соударением с ее окружением (например, с молекулами растворителя) и ее колебательная энергия переходит в тепловое движение окружающих частиц.

Такие соударения заставляют молекулу «спускаться» вниз по колебательным уровням энергии (безызлучательные переходы) в пределах

данного электронного состояния. Понижение энергии происходит вертикально и появляется серия линий в виде спектра флуоресценции (рис. 6.12б).

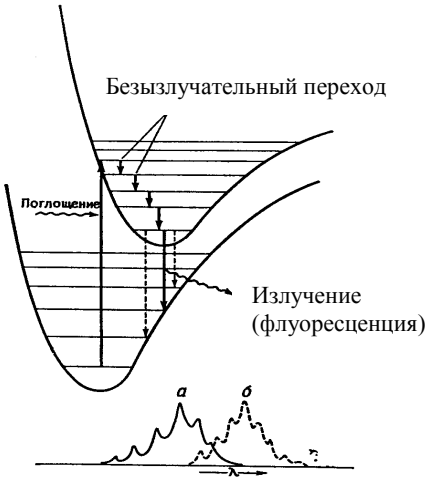


Рис. 6.12. Последовательность стадий деградации энергии, приводящих к флуоресценции

Описанный механизм объясняет тот экспериментальный факт, что флуоресцентное излучение имеет более низкую частоту, чем падающее излучение: флуоресценция происходит после того, как часть энергии перейдет растворителю. Другими словами: спектр флуоресценции сдвинут батохромно относительно спектра поглощения. Отсюда также следует, что интенсивность флуоресценции должна зависеть от того, способен ли растворитель принять квант энергии, необходимой для перехода молекулы из одного электронного состояния в другое.

Фосфоресценция. Последовательность стадий энергетических переходов молекулы, приводящих к фосфоресценции, приведены на рис. 6.13. Первые стадии такие же, как и в случае флуоресценции, но решающую роль играет наличие второго возбужденного состояния молекулы (триплетного состояния), которое отличается от первого (синглетного состояния), поскольку в нем спины двух электронов параллельны, а не противоположны.

В точке, где пересекаются кривые возбужденных состояний энергии близки и здесь может происходить процесс, позволяющий одному состоянию переходить в другое. Этот синглет-триплетный переход называется интеркомбинационной конверсией. В большинстве молекул переход синглета в триплет запрещен, но в некоторых молекулах слабо разрешен. Он происходит, когда молекула содержит тяжелый атом.

Если молекула переходит в триплетное состояние, то она продолжает передавать энергию в окружающую среду и при этом движется вниз

по колебательным уровням энергии триплетного состояния. На нулевом колебательном уровне возбужденного триплетного состояния молекула попадает «в ловушку». Состояние молекулы «в ловушке» фиксируется экспериментально методом ЭПР. Таким образом, растворитель не может «изъять» оставшийся квант слишком большой энергии электронного возбуждения для перевода молекулы в основное состояние, а сама молекула не может излучить эту энергию, так как возврат в основное состояние запрещен. Однако, запрет снимается вследствие спин-орбитального взаимодействия, поэтому молекула может медленно излучать.

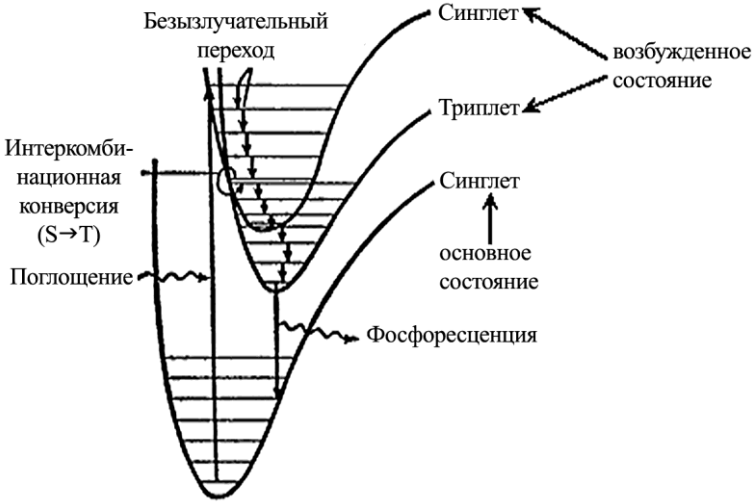
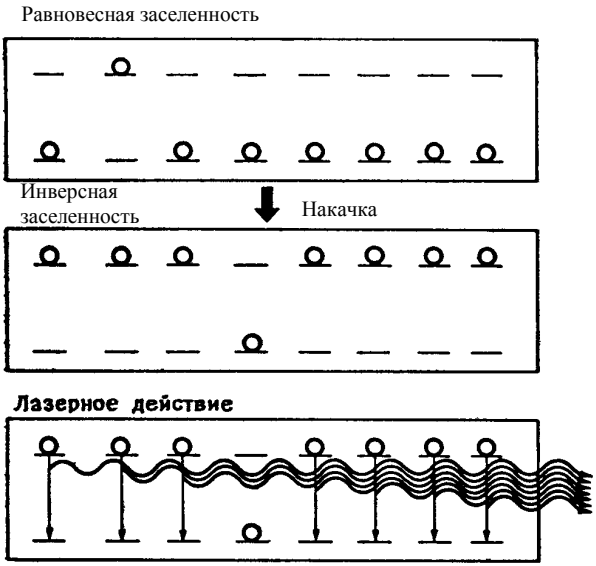


Рис. 6.13. Последовательность стадий деградации энергии, приводящих к фосфоресценции

Работа лазера. Как флуоресценция, так и фосфоресценция являются способами возврата в основное состояние путем спонтанного испускания. Лазерное действие, как подразумевается в акрониме лазер (Light Amplication by Emmission of Radiation, т.е. усиление света стимулированным испусканием излучения), связанно со стимулированным процессом испускания.

Типичное устройство газового лазера показано на рис. 6.14 в виде схемы.

Большая часть молекул образца некоторым способом возбуждается в более высокое состояние. Например, для получения частиц в этом состояние можно использовать внешний источник излучения, с помощью которого осуществляется накачка. Образец помещается в полость между двумя зеркалами, и, когда молекула спонтанно испускает фотон, он движется рикошетом вперед-назад. Это стимулирует испускание другими молекулами и еще добавляет фотонов той же частоты в пространство между зеркалами, а эти фотоны стимулируют еще большее число моле-



кул к испусканию. Каскад энергии возрастает очень быстро, и, если одно из зеркал посеребрено наполовину, излучение можно «вывести наружу».

Рис. 6.14. Изменение электронных состояний при работе лазера

Характеристика лазерного излучения следует из способа генерации: оно монохроматично (так как фотоны стимулируют фотоны той же частоты), когерентно (поскольку электрические поля фотонов находятся в фазе — еще одна особенность стимулированных процессов). Кроме это-

го, «пучок» излучения при выходе в вакуум не расходится и сохраняет фокусировку.

6.10. Модель свободного электрона: применение в органической химии

Модель электронов, «свободно» движущихся в ящике с бесконечно высокими стенками потенциала (внутри ящика потенциал равен нулю) можно распространить на углеводороды с сопряженными связями.

Прежде всего, рассмотрим движение электрона (вдоль координаты x) в одномерном потенциальном ящике длиной L. Уравнение Шредингера для этого случая имеет вид:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\cdot\frac{d^2\psi_n}{dx^2} = E_n\psi_n\,. \qquad (6.14)$$

Тогда энергетические уровни электрона с массой m могут быть представлены в виде набора значений энергии E_n (рис. 6.15):

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}, \qquad (6.15)$$

где n — квантовые числа 0, 1, 2 …, которые фактически равны $n = \frac{N_\pi}{2}$ (N_π количество π-электронов в системе).

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = \\ = \frac{h^2}{8mL^2}\left[\left(\frac{N_\pi}{2}+1\right)^2 - \left(\frac{N_\pi}{2}\right)^2\right] = \frac{h^2}{8mL^2}\left(N_\pi + 1\right). \qquad (6.16)$$

В применении к органическим молекулам, например полиенам, модель потенциального ящика рассматривает движение электрона по всей длине сопряженной молекулы. Выйти за ее пределы электрон не может, поскольку величина потенциального барьера для межмолекулярного переноса (высота стенки) слишком велика. Тогда длина потенциального ящика $L = (N + 1)\cdot\ell$, где ℓ — длина звена (в предположении одинаковых длин связей можно принять, что ℓ = 1.4Å) , а N — количество атомов цепи, которые вносят в потенциальный ящик $N_\pi = N + 1$ π-электронов. Теперь с учетом введенных допущений и зная, что $\Delta E = h\cdot\nu =$

$= h \cdot c \cdot \frac{1}{\lambda} = h \cdot c \cdot \bar{\nu}$, запишем приближенную (но, тем не менее, вполне рабочую) формулу для расчета положения длинноволновой полосы, обусловленной переходом между низшим свободным и высшим занятым состоянием:

$$\bar{\nu} = 1.55 \cdot 10^5 \cdot \frac{N_\pi + 1}{N_\pi{}^2} (\text{см}^{-1}) . \qquad (6.17)$$

Вычисленные таким образом значения сопоставим с экспериментальными данными таблицы 6.5.

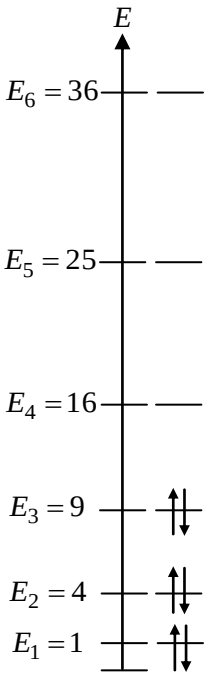


Рис. 6.15. Схема электронных энергетических уровней для линейной π-электронной системы (в единицах $h^2/8mL^2$)

Таблица 6.5

N	N_π	$\bar{\nu}_{эксп}$, см$^{-1}$	$\bar{\nu}_{теор}$, см$^{-1}$
9	10	17000	17000
11	12	14100	14000
13	14	12200	11900
15	16	10700	10300

Из последней формулы можно сделать качественный вывод, что для π-электронных систем с длиной цепи N значение $\bar{\nu}$ и ΔE прямо пропорционально $1/N$ и, следовательно, λ пропорционально N, что вполне соответствует эксперименту.

Задачи по теме «Электронная спектроскопия»

1. Назовите диапазоны значений оптических плотностей и процентов пропускания, которые считаются оптимальными в электронной абсорбционной спектроскопии.

2. Какую область спектра электромагнитного излучения называют вакуумным ультрафиолетом и почему? Назовите электронные переходы, которые проявляются в этой области. Приведите примеры соединений, поглощающих в этой области.

3. Назовите пути дезактивации электронного возбужденного состояния.

4. Как отличатся электронные спектры поглощения веществ от их спектров флуоресценции и фосфоресценции по энергии перехода?

5. Объясните, чем метод спектрофотометрии отличается от метода люминесцентного анализа. Каковы их возможности при определении малых количеств веществ?

6. Какие значения имеет коэффициент экстинкции ε для «сильных», «средних» и «слабых» по интенсивности полос в абсорбционной спектроскопии?

7. Что такое сила осциллятора и момент перехода, как они связаны с интегральной интенсивностью?

8. Назовите правила отбора для переходов в электронной абсорбционной спектроскопии.

9. На чем основана классификация электронных переходов по Каша? Приведите качественные параметры таких переходов на примере формальдегида.

10. Приведите основные положения хромофорной теории: концепция, хромофоры, ауксохромы.

11. Какие характерные изменения можно наблюдать в ЭСП для ряда: бензол, нафталин, антрацен? В чем причина таких изменений?

12. Известно, что при сравнении ЭСП бензола и дифенила, можно установить конфигурацию молекулы дифенила: плоская она, или бензольные кольца развернуты друг относительно друга. Каким образом это удается?

13. Изолированные К-хромофоры (например, этилен) отличаются от R хромофоров (например, формальдегид) как по области поглощения (λ), так и по поглощающей способности (ε). Какие переходы (по

классификации Каша) наиболее характерны для К- и для R-хромофоров, каковы для них вероятности переходов?

14. Считают, что окраска неорганических анионов, содержащих переходный металл в определенной степени окисления, например: $Cr_2O_7^{-2}$, CrO_4^{-2}, MnO_4^{-1} и др. определяется внутримолекулярным переносом заряда. О каком переносе заряда идет речь? Будут ли отличаться ЭСП растворов, содержащих анионы $Cr_2O_7^{-2}$ (или MnO_4^{-1}), если их снять в воде и этаноле?

15. Вещества А и В имеют в растворе сложные ЭСП, которые перекрываются. Можно ли в этом случае определить содержание индивидуальных компонентов и что для этого требуется, какие условия должны соблюдаться?

16. В кювете с длиной светового пути 10 мм оптические плотности $A(\lambda)$ раствора веществ Х и У в воде при λ_1 и λ_2 найдены равными: $A(\lambda_1) = 0.48$ и $A(\lambda_2) = 0.26$. Значения коэффициентов экстинкции $\varepsilon(\lambda)$ в том же растворителе для вещества Х составляют: $\varepsilon(\lambda_1) = 13250$ и $\varepsilon(\lambda_2) = 890$, а для вещества У: $\varepsilon(\lambda_1) = 480$ и $\varepsilon(\lambda_2) = 43280$ ($дм^3 \cdot мол^{-1} \cdot см^{-1}$). Определите молярные концентрации веществ.

17. Энергетический выход люминесценции (Г) составляет для бензола, нафталина и антрацена 0,11; 0,38; и 0,46, а диапазон длин волн ($\Delta\lambda$) 270–310 нм; 300–360 нм и 370–460 нм, соответственно. Определите квантовый выход люминисценции (γ) для этих ароматических углеводородов, если величины Г и $\Delta\lambda$ получены при возбуждении линией 253,7нм. Проведите сравнение Г и γ.

18. УФ-спектр спектр поглощения 4-метилпентен-3-она-2 (окиси мезитила) [CH_3–CO–CH=$C(CH_3)_2$] содержит два максимума, которые в зависимости от растворителя лежат в интервале 230–245 нм и 305–327 нм. В ряду н-гексан, этанол и вода длинноволновый максимум претерпевает гипсохромный сдвиг, а коротковолновый – батохромный сдвиг. Основываясь на этих фактах, отнесите оба максимума к конкретным типам переходов и приведите объяснения.

19. Электронные спектры поглощения растворов о- и п-нитроанилинов в диапазоне длин волн 200–400 нм полностью перекрываются, хотя и имеют существенные различия в ε. Определите состав раствора, содержащего оба изомера, если значения оптической плотности раствора, измеренного при λ_1 =265 нм и λ_2 = 304 нм составляют $A_{\lambda 1}$ = = 0,7476 и $A_{\lambda 2}$ = 0.6358 соответственно. Коэффициенты поглощения

о-изомера ($\lg \varepsilon = 3{,}64$ для λ_1 и $\lg \varepsilon = 2.43$ для λ_2), а п-изомера ($\lg \varepsilon = 2.79$ для λ_1 и $\lg \varepsilon = 3.87$ для λ_2).

20. Степень поглощающей способности вещества в ЭСП отражает коэффициент экстинкции ε [$\varepsilon = f(\nu)$], интегральная интенсивность $J = \int \varepsilon d\nu$ и сила осциллятора f, которая характеризует вероятность электронного перехода ($f = \kappa \int \varepsilon d\nu$) и изменяется для разрешенных переходов в интервале 1–0.01. Существует также приближенное соотношение $f = 4.6\ 10^{-9}\ \varepsilon_{max}\ \nu_{1/2}$, где $\nu_{1/2}$ — полуширина линии, т.е. ширина на половине высоты пика. Определите диапазон значений коэффициента экстинкции для разрешенных переходов, если принять что $\nu_{1/2} \approx 5000$ см$^{-1}$ (эта величина характерна для растворов многих молекулярных веществ).

21. Электронные спектры поглощения изомеров (α- и β-) нафтиламина полностью перекрываются, однако имеют существенные различия. Определите молярный состав смеси изомеров, если оптические плотности совместного раствора, измеренные при $\lambda_1 = 270$ нм и $\lambda_2 = 308$ нм составляют $A_{\lambda 1} = 0.2185$ и $A_{\lambda 2} = 0.4338$ соответственно. Коэффициенты поглощения α-изомера $\lg \varepsilon_{\lambda 1} = 2.83$ и $\lg \varepsilon_{\lambda 2} = 3.55$ а β-изомера $\lg \varepsilon_{\lambda 1} = 3.65$ и $\lg \varepsilon_{\lambda 2} = 2.7$ соответственно.

22. 4-Оксихинолин может существовать в двух таутомерных формах: енольной (pH = 13) и амидной (pH = 7). При комнатной температуре и pH в интервале 7–13 обе формы находятся в состоянии равновесия. Химическое равновесие, как и любая химическая реакция, зависит от температуры. Электронный спектр поглощения енольной формы имеет два максимума: 239 нм ($\varepsilon = 14100$) и 260 нм ($\varepsilon = 2200$), а спектр амидной формы — один максимум при 253 нм ($\varepsilon = 14800$). Предложите алгоритм расчета энтальпии реакции таутомерного превращения, считая коэффициенты погашения ε не зависящими от температуры. Предусмотрите два варианта решения задачи: а) спектры обеих форм перекрываются и б) спектры не перекрываются.

23. Во сколько раз упадет интенсивность исходного светового пучка, если он проходит через кювету с $l = 1$мм, содержащую 0.1 М раствора соединения. Его коэффициент экстинкции $\varepsilon_{max} = 10^4$ дм^3·мол$^{-1}$·см$^{-1}$.

24. Какие различия можно ожидать в электронных спектрах поглощения двух изоструктурных соединений: CH_2 =CH–CH=CH_2 и CH_2=CH–CH=O.

25. При облучении чистого нафталина светом с $\lambda = 360$ нм поглощения не происходит и, следовательно, отсутствует его флуоресценция. Однако если облучать тем же светом твердый раствор нафталина в бензофеноне, то можно выделить в спектре флюоресценции бензофенона компоненту, принадлежащую фосфоресценции нафталина. Объясните причину фосфоресценции нафталина, если он находится в матрице бензофенона.

26. Известно, что катионы переходных металлов могут присутствовать в водных растворах в виде аквакомплексов, которые окрашены, например, $Ti[(H_2O)_6]^{+3}$. В комплексах с к.ч. равным 6 (Oh) ***d***-орбитали центрального атома расщепляются на уровни e_g и t_{2g}. Однако, переход между уровнями ($g \rightarrow g$) запрещен правилом отбора. Приведите по крайней мере две причины, по которым запрет может сниматься. Какова интенсивность окраски таких растворов?

27. Исходя из условий задачи 14 объясните почему катионы Zn^{+2}, Cd^{+2} в водных растворах бесцветны, хотя ионы Ni^{+2}, Co^{+2}, Cu^{+2} окрашены

28. Определите интегральную интенсивность пика в ЭСП диазоэтана и рассчитайте момент перехода. Сделайте заключение: разрешен этот переход, или запрещен?

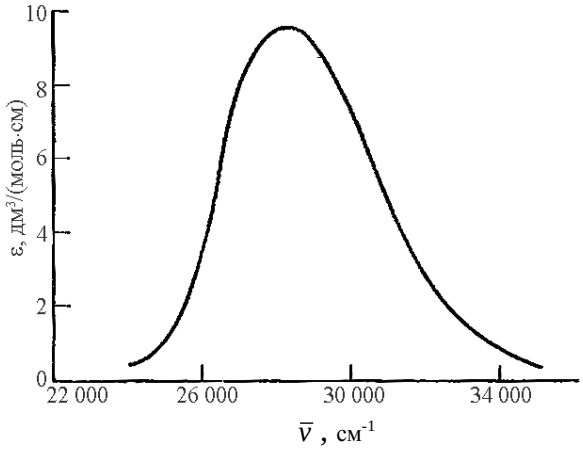


Рис. 6.16. Спектр поглощения диазоэтана

29. Аммиачные комплексы меди состава $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$ окрашены в синий цвет. ЭСП этого комплекса имеют три максимума, которые соответствуют трем электронным переходам. Объясните, как на основании этих данных можно прийти к выводу о строении комплекса, а именно показать, что он «квадратный» с атомом Cu в центре. Для этого используйте электронную конфигурацию иона Cu^{+2} и расщепление ***d***-АО в плоско-квадратном (D_{4h}) по симметрии электрическом поле на четыре энергетических уровня, нижний из которых дважды вырожден.

30. Каков компонентный состав раствора (содержание A, B и C), если оптические плотности A(λ), измеренные при λ_1, λ_2 и λ_3 равны: A(λ_1) = 0.74; A(λ_2) = 0.52 и A(λ_3)=0.26? Значения коэффициентов экстинкции ε(λ) для вещества A составляют: $\varepsilon(\lambda_1)$=7540, $\varepsilon(\lambda_2)$=1200 и $\varepsilon(\lambda_3)$=380, для вещества B: $\varepsilon(\lambda_1)$ = 1420 , $\varepsilon(\lambda_2)$ = 860 и $\varepsilon(\lambda_3)$ = = 1100, а для вещества C: $\varepsilon(\lambda_1)$= 450, $\varepsilon(\lambda_2)$= 940 и $\varepsilon(\lambda_3)$=6300. Величины $\varepsilon(\lambda)$ выражены в $дм^3 \cdot мол^{-1} \cdot см^{-1}$.

31. После трех последовательных разведений получен раствор, содержащий 0.3061 мг циклопентадиена в 9.3721 г гексана (ρ = 0.6603). Оптическая плотность A раствора в кювете с длиной оптического пути 1 см при $\lambda_{макс}$= 240 нм составляет 1.1. Определите мольный коэффициент погашения.

32. В ультрафиолетовом спектре раствора циклопентадиена в гептане оптическая плотность A при $\lambda_{макс}$= 240 нм составляет 0.83 при длине светового пути 1 см. Определите концентрацию раствора, если мольный коэффициент погашения равен 3400 л/(моль·см).

33. При нагревании (333 K) в растворе гексана образца этилциклопентадиена ($\lambda_{макс}$=247 нм, ε =3400) в течение 0.5; 1.0; 1.5; 2.5 и 4 часов наблюдается уменьшение мольного коэффициента погашения (рис. 6.17). Определите для каждого отрезка времени процент превращения этилциклопентадиена в его димер, считая, что последний полностью прозрачен при 247 нм.

34. Оцените процентное содержание енольной формы в случае кето-енольной таутомерии ацетилацетона:

$$CH_3 - CO - CH_2 - CO - CH_3 \leftrightarrow CH_3 - C(OH) = CH - CO - CH_3$$

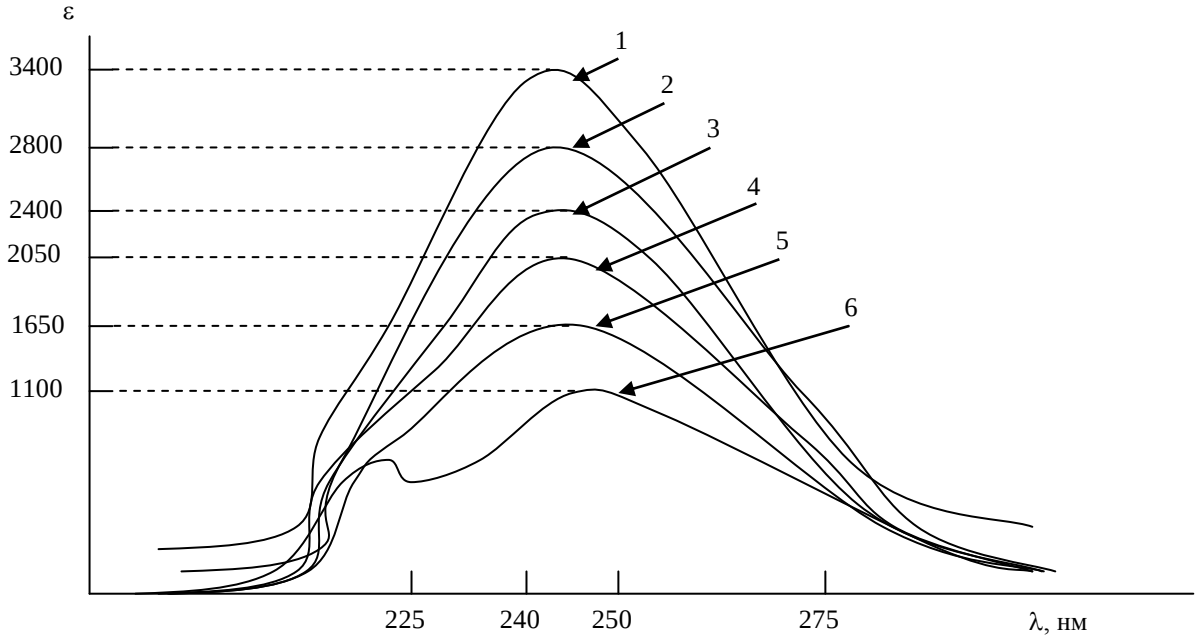


Рис. 6.17. Зависимость молярного коэффициента поглощения (ε) образца этилциклопентадиена в растворе гексана от времени нагревания: 1 — 0 ч., 2 — 0.5 ч., 3 — 1 ч., 4 — 1.5 ч., 5 — 2.5 ч., 6 — 4 ч.

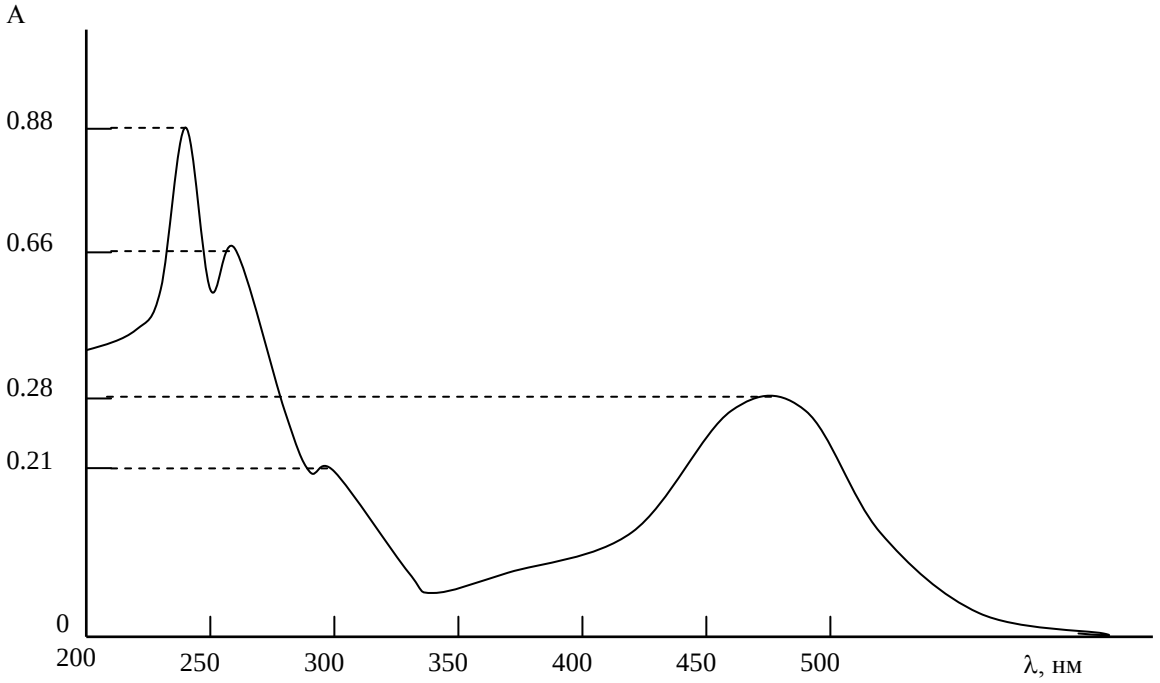


Рис. 6.18. Электронный спектр поглощения антибиотика рубомицина

для растворов вещества в гексане, этаноле и воде, если в области 270–275 нм коэффициент экстинкции ε равен 11200, 9500 и 1900 соответственно. Для кето-формы $\lambda_{макс}$= 275 нм и ε_1 = 100, а для енольной — $\lambda_{макс}$= 270 нм и ε_2 = 12000.

35. Найдите значения коэффициентов экстинкции (ε) для максимумов электронного спектра поглощения окрашенного в красный цвет противоопухолевого антибиотика рубомицина M = 560.8 г/моль$^{-1}$. Его спектр (рис. 6.18) получен для раствора 4.49 мг вещества в 250 мл этанола при толщине кюветы 1 см.

36. На рис. 6.19 приведены УФ-спектры поглощения этанольных растворов ряда аминокислот X, Y и Z при C = 10^{-4} моль/л и длине оптического пути *l* = 10 мм. Определите значения мольных коэффициентов погашения для $\lambda_{макс}$.

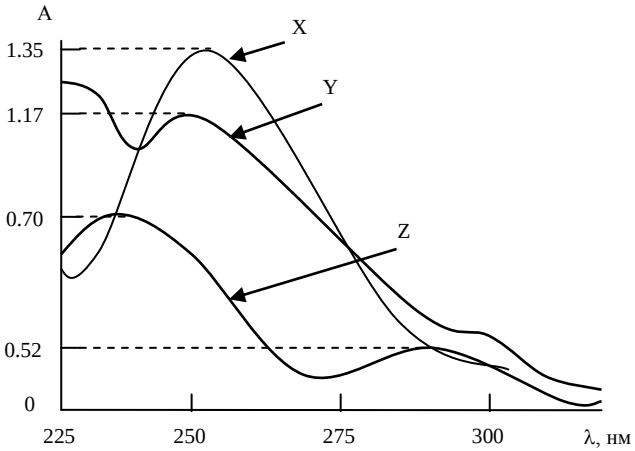


Рис. 6.19. Электронный спектр поглощения аминокислот X, У и Z

37. Какие изменения в УФ-спектре поглощения акролеина CH_2=CH–CHO [$\lambda_{макс}$= 203 нм (ε = 12000), $\lambda_{макс}$= 345 нм (ε = 20)] следует ожидать при разбавлении этанолом, содержащем следы кислоты?

38. Для метиловых эфиров бензойной и фенилуксусной кислот сняты УФ-спектры поглощения в области 220 – 350 нм. Для одного из веществ в спектре наблюдается максимум поглощения при $\lambda_{макс}$= = 260 нм (lgε = 2.2), а для другого при $\lambda_{макс}$= 285 нм (lgε = 3.1). Какому

веществу соответствует максимум поглощения при указанных длинах волн?

39. Для ряда непредельных кислот $CH_3(CH=CH)_nCOOH$, где n = 2, 3, 4, в УФ-спектрах имеются максимумы поглощения при 260 нм (ε = 6500), 310 нм (ε = 9000) и 330 нм (ε = 11000). Соотнесите данные спектров с формулами кислот.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. — М.: Высш. шк., 2003. — 683 с.

2. Эткинс П. Физическая химия. — М.: Мир, 1980. Т. 2. — 584 с.

3. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектрометрии в органической химии. — М.: МГУ, 1979. — 240 с.

4. Драго Р. Физические методы в химии. — М.: Мир, 1981. Т. 1. — 422 с.

5. Хабердитцл В. Строение материи и химическая связь. — М.: Мир, 1974. — 296 с.

— ГЛАВА VII —

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

7.1. Общие сведения

Масс-спектрометрия относится к ионизационным методам исследования. Она основана на определении массового состава газовой среды, полученной при ионизации исходного вещества.

Первый прибор масс-спектрограф был сконструирован Томсоном в 1912 году. С этого времени при использовании масс-спектрометрии было сделано много открытий, развивался и сам метод. Наиболее значимым явилось открытие изотопов химических элементов. Определение изотопного состава имеет большое значение и в настоящее время. Это связано прежде всего с получением высокочистых веществ, моноизотопных элементов и соединений для современных ядерных технологий, микроэлектроники и биологии.

Появление новых модификаций метода и совершенствование приборной базы привело в последнее время к большому количеству работ, посвященных исследованию органических и элемент органических соединений достаточно большой молекулярной массы.

Удачное сочетание хроматографии, обладающей исключительной разделяющей способностью смесей и высокой чувствительности масс-спектроскопии привело к созданию нового типа приборов хроматомасс-спектрометров, которые представляют современное приборное обеспечение химического эксперимента.

Основные задачи, которые можно успешно решать с использованием метода масс-спектрометрии, следующие:

1. Определение изотопного состава.
2. Определение примесей в чистых веществах.
3. Идентификация химических соединений.
4. Определение потенциалов ионизации и энергий диссоциации.

5. Определение давления паров мало летучих веществ и теплот их испарения и сублимации.

6. Реализация метода изотопной метки для исследования механизма химических реакций.

Объектами для масс-спектроскопии могут служить все вещества независимо от их химической природы. Наиболее удобны соединения находящиеся в газообразном состоянии, а так же в жидком и твердом состояниях с давлением паров не менее 10^{-4}мм.рт.ст. Однако, в современных приборах с использованием камер взрывного испарения можно исследовать вещества с собственным давлением до 10^{-8} мм. рт. ст.

7.2. Физические основы метода

7.2.1. Схема масс-спектрометра. Несмотря на существование различных модификаций метода и типов масс-спектрометров, целесообразно рассмотреть физические основы работы простейшего варианта так называемого статического масс-спектрометра.

Принципиальная схема масс-спектрометра представлена на рис. 7.1.

Образец посредством напускной системы вводится в ионизационную камеру а в виде паров. Проходя через ионизатор **в** молекулы (атомы) вещества превращаются в заряженные ионы. Отрицательные ионы оседают на стенке камеры, имеющей положительный потенциал, и разряжаются на ней. Положительные ионы перемещаются в сторону ускоряющих пластин **д** и **г** и ускоряются под действием большой (несколько кэВ) разности потенциалов между ними. Далее, через отверстие **б** они попадают в вакуумированный объем, имеющий вид полуокружности и начинают «свободный полет». Приложенное внешнее магнитное поле заставляет ионы двигаться по троектории, помеченной как **е**. Если они попадают в щель **ж**, то фиксируются детектором, сигнал усиливается и подается на считывающее устройство.

Условия попадания ионов на детектор легко определяются(или они фиксированы) для конкретного масс-спектрометра, объекта и параметров эксперимента. К этим условиям относятся: разность потенциалов между ускоряющими пластинами V, массы иона m, заряда иона e и напряженность магнитного поля H.

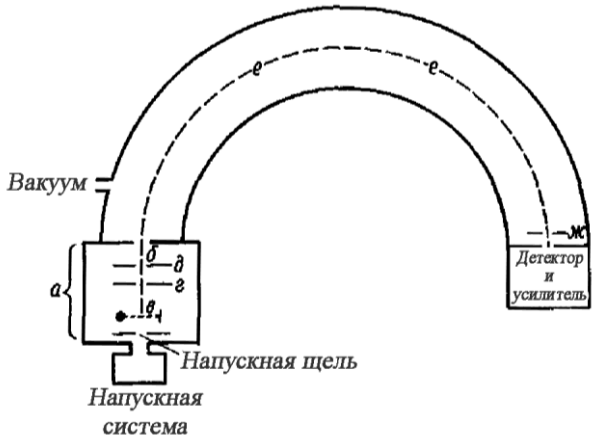


Рис. 7.1. Схема статического масс-спектрометра с 180-градусным отклонением ионного пучка

Связь между указанными параметрами можно установить следующим образом. Кинетическая энергия движущегося электрона ½ mv^2 приобретается за счет его ускорения в электрическом поле с потенциалом V, т.е.

$$½\ mv^2 = eV. \qquad (7.1)$$

В магнитном поле с индукцией H центробежная сила mv^2/r уравновешивается центростремительной силой Hev:

$$mv^2/r = Hev. \qquad (7.2)$$

Из уравнения (7.2) можно получить величину v и подставить ее в уравнение (7.1). Таким образом, получается окончательное уравнение (7.3), которое отражает физический принцип работы масс-спектрометра:

$$m/e = H^2 r^2/2V. \qquad (7.3)$$

Теперь видно, что отношение массы иона к его заряду (m/e) определяется измеряемыми параметрами H,r,V. Следует обратить внимание, что выражение (7.3) содержит некоторую неопределенность в виде m/e: например, двухзарядные положительные ионы с массой 62 а.е.м. дают линию (сигнал) при тех же параметрах H,r,V , что и однозарядные ионы с массой 31 а.е.м.

Однако, при обычных условиях работы масс-спектрометра, образуются в основном однозарядные ионы (e = 1).

Для того, чтобы обеспечить свободный «полет» ионов от источника до детектора необходимо обеспечить вакуум не менее 10^{-7} мм рт.ст. Образцы для измерений обычно обладают давлением собственных паров порядка 10^{-2}–10^{-3} мм рт.ст. при температуре напускной системы, которую можно менять. Для эксперимента достаточно одного микромоля вещества. В современных приборах «планка» для границы давления паров и массы образца существенно снижена.

Регистрация спектра заключается в определении отношения *m*/e для всех положительно заряженных фрагментов, образующихся при ионизации. Выполнение уравнения (3), то есть условий регистрации для различных значений *m*/e возможно достичь только при сканировании (плавном непрерывном изменении) по параметрам r, V и H. Радиус «кривизны» вакуумной камеры r, а в конечном счете и траектория движения ионов, остаются постоянными (r = const). Кроме того, на практике проще менять напряженность электрического поля, чем магнитную индукцию. Тогда при постоянных значениях r, H отношение *m*/e обратно пропорционально V:

$$m/e = \text{const} /2V \ . \qquad (7.4)$$

Величина V не несет непосредственной информации о свойствах объекта исследования, поэтому масс-спектр представлен зависимостью интенсивности (числа ионов, зарегистрированных детектором в единицу времени) от отношения *m*/e, а не от ускоряющего потенциала V. Для однозарядных ионов величина *m*/e соответствует массе иона. График зависимости $I = f(m/e)$ строится в относительных единицах интенсивности: или интенсивность составляет определенный % по отношению к максимальному по величине пику, или % по отношению к общему ионному току. При этом количество пиков соответствует набору фрагментов (положительных ионов), полученных в результате ионизации и возможного их взаимодействия при транспорте. Положение пика показывает величину *m*/e данного сорта ионов, а высота пика пропорциональна их концентрации.

На рис. 7.2 представлен участок типичного масс-спектра в узком диапазоне величин *m*/e. Для удобства представления спектра, содержащего пики с большой разницей в интенсивностях, горизонтальные черточки над пиками показывают кратность автоматически произведенного

снижения интенсивности соответствующего пика: две черты — двукратное снижение интенсивности, три черты — трехкратное и т.д.

Если внимательно проанализировать формулу (7.1), то можно придти к выводу о том, что точность измерения (относительная погрешность) в определении *m*/e будет зависеть от массы фрагмента. Рассмотрим два случая: первый, когда отношения *m*/e для одного измерения составляют 20 и 21, и второй, когда эти отношения составляют 500 и 501. Разница в массах Δm будет в обоих случаях равна единице, так называемое единичное разрешение. Однако, достигнутое разрешение будет составлять для рассмотренных случаев соответственно 1/20 и 1/500. Поэтому разрешающая сила прибора, которая выражается как $m/\Delta m$, для рассмотренных случаев будет 20 и 500. Под разрешающей способностью обычно понимают возможность различить два соседних пика близкой интенсивности, причем «яма» между ними составляет ~10% от интенсивности пика.

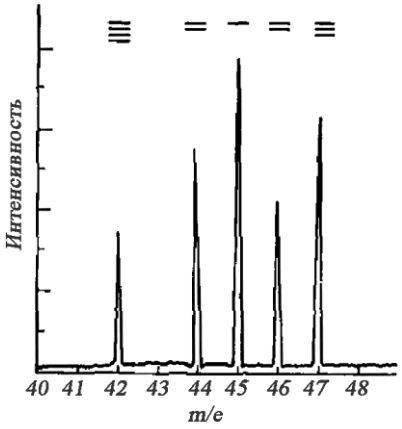


Рис. 7.2. Масс-спектр фрагментов в диапазоне *m*/e от 40 до 48

Различают приборы низкого и высокого разрешения. В современных приборах первого типа разрешение составляет от ±0.5 до ±1.0 для значений масс 1–1000 единиц массы. Для приборов высокого разрешения точность составляет до 2–3 м.д. (миллионных долей) при очень больших массах (>3000). Для таких измерений необходимо иметь стандартные соединения, пики которых мало отличаются (на 10–12%) от пиков неизвестных масс в широком диапазоне отношений *m*/e. Примером может служить полностью фторированный керосин, пики которого точно известны вплоть до 900 единиц массы.

7.2.2. Ионизация и фрагментация. Большое значение для прибора и методики в целом имеет метод ионизации, т.е. способ, с помощью

которого атомы или молекулы переводятся в заряженные ионы. К таким методам относятся:

1. Электронный удар.
2. Фотоионизация.
3. Термическая ионизация.
4. Ионизация полем.

Выбор метода ионизации зависит от задачи, которая ставится исследователем, и свойств объекта. Чаще всего используют электронный удар и фотоионизацию.

В ионизационной камере могут образовываться ионы различного знака и кратности заряда. Если, как уже отмечалось, на стенки камеры подать положительный потенциал, то на них будут оседать электроны и отрицательные ионы. Поэтому двигаться по заданной траектории к детектору будут преимущественно однозарядные положительные ионы. Ионы с зарядом +2 образуются значительно реже, чем однозарядные, а ионы с зарядом +3 практически не образуются.

Теперь рассмотрим более подробно ионизацию и сопутствующие ей процессы.

При взаимодействии пучка электронов с молекулами в газообразном состоянии могут протекать следующие элементарные процессы : ионизация и резонансный захват, которые записываются, соответственно, как

$$M + e \rightarrow M^+ + 2e\,; \qquad (7.5а)$$

$$M + e \rightarrow M^-. \qquad (7.5б)$$

Мы ограничимся рассмотрением механизма образования положительных ионов.

Молекулярный ион M^+ имеет массу молекулы и образуется при энергии бомбардирующих электронов близкой к энергии связи электрона в молекуле, т.е. к потенциалу ее ионизации ПИ (М). Это составляет величину 7–15 эВ. Пик с наибольшим значением m/e в масс-спектре будет соответствовать молекулярной массе исследуемого соединения. Выход таких ионов (величина интенсивности пика) будет мал, поскольку вся энергия бомбардирующего электрона должна тратиться на выбивание электрона, а она частично рассеивается, переводя молекулу в возбужденное состояние.

Такой масс-спектр будет «бедным», содержать лишь несколько пиков, и мало информативным. Поэтому для ионизации используют элек-

троны с энергией 70–80 эВ. В этом случае вероятность образования молекулярного иона М повышается. Однако, молекула после ионизации остается в сильно возбужденном состоянии и может с большой вероятностью происходить ее распад, или более точно, процессы фрагментации.

Давайте проследим судьбу молекулы от момента ионизации (прохождения напускной щели) до попадания на детектор.

Время полета заряженного иона в вакуумной камере прибора составляет величину порядка $10^{-5} – 10^{-6}$ с, а время жизни возбужденного состояния на 2- 3 порядка меньше. Таким образом, процессы фрагментации особенно тяжелых и малоустойчивых ионов весьма вероятны.

Пусть имеем исходную молекулу состава АВСД строения А-В-С-Д

Процесс простой ионизации ее запишется как:

$$АВСД + e \rightarrow АВСД^{+} + 2e\,. \qquad (7.6)$$

Далее могут происходить различные процессы фрагментации, такие как

$$\begin{array}{c} АВСД^{+} \rightarrow АВС^{+} + Д^{\bullet} \\ АВСД^{+} \rightarrow АВ^{+} + СД^{\bullet} \\ АВСД^{+} \rightarrow АВ^{\bullet} + СД^{+} \\ АВСД^{+} \rightarrow АВС + Д^{+} \\ АВСД^{+} \rightarrow АВ^{+} + СД^{\bullet} \\ \downarrow \\ А^{+} + В^{\bullet} \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \text{и т.д.} \end{array} \qquad (7.7)$$

и процессы перегруппировки (изменение порядка чередования связей) такие как:

$$\begin{array}{c} АВСД^{+} \rightarrow АД^{+} + ВС \\ АВСД^{+} \rightarrow АД^{\bullet} + ВС^{+} \\ \text{и так далее.} \end{array} \qquad (7.8)$$

Кроме того, возможны процессы образования пар:

$$АВСД^{+} + e \rightarrow АВ^{+} + СД^{-} \qquad (7.9)$$

и резонансный захват:

$$АВСД + e \rightarrow АВСД^{-}\,. \qquad (7.10)$$

Таким образом, при ионизации молекулы кроме молекулярного иона возникают разнообразные **осколочные ионы**. В качестве примера: в масс-спектре этанола присутствует около 30 пиков, что указывает на такое же количество фрагментов, образующихся при бомбардировке молекул C_2H_5OH пучком электронов с энергией 70 эВ.

7.2.3. Потенциал ионизации и потенциал появления иона. Кривая эффективной ионизации представляет собой зависимость вероятности образования данного типа ионов (или их ионный ток) от энергии бомбардирующих электронов при ионизации методом электронного удара (рис. 7.3).

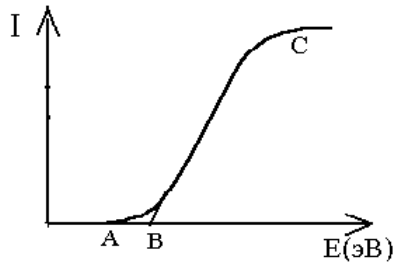


Рис. 7.3. Зависимость ионизационного тока данного иона от энергии бомбардирующих электронов

Из рис. 7.3 видно, что при малых энергиях электронов ионизации не происходит и ионный ток равен нулю. Начиная с энергий, соответствующих точке E(A) ионный ток возрастает. В интервале энергий от E(B) до E(C) ток растет практически линейно, а затем выходит на плато, приобретает постоянное значение. Следует отметить, что точка A на рисунке лежит левее (область меньших энергий электронов), чем можно получить при экстраполяции линейного участка полученной зависимости $I = f(E)$, т.е. точки B. Это связно с разбросом электронов по энергиям в пучке, нарушением его монохроматичности. Выход кривой на плато в окрестности точки C соответствует максимальному току ионизации. Дальнейшее увеличение энергии бомбардирующих электронов не приводит к возрастанию ионного тока. Напротив, при E> E(C) возможно его снижение за счет конкурирующих процессов, поскольку по оси ординат откладывается интенсивность, или ионный ток обусловленный не всеми ионами, которые могут образоваться, а только конкретным типом ионов с фиксированным значением *m*/e.

Если при электронном ударе образуется только молекулярный ион M+, то точка E(B) соответствует потенциалу ионизации молекул данного вещества. Если в этой точке возникает ток, обусловленный другим типом ионов, например ионами X^+ (осколочными от M ионами), то точ-

ка E(B) соответствует потенциалу появления иона X^+, который обозначают как ПП.

Рассмотрим молекулу R−X. Пусть D(R–X) энергия диссоциации данной молекулы. Тогда два выражения:

$$ПП(R^+) = D\,(R–X) + ПИ\,(R) \qquad (7.11а)$$

и

$$ПИ(R) = D(R–X) + ПИ\,(R^+) \qquad (7.11б)$$

позволяют рассчитать одну из трех величин, если одна из них известна заранее, а другая определяется методом масс- спектрометрии.

При наличии современного прибора специалисту не представляет особого труда получить и расшифровать масс-спектр простых веществ и веществ, молекулы которых устойчивы, т.е. не распадаются при ионизации на фрагменты. В этом случае необходимо учитывать изотопный эффект, который зависит от содержания конкретного изотопа в природной смеси (табл. 7.1).

Таблица 7.1

Изотопный состав элементов

Элемент	Изотоп (естественное содержание, %)		
H	^{1}H (99,98)	^{2}H (0,02)	—
C	^{12}C (98,9)	^{13}C (1,1)	—
N	^{14}N (99,64)	^{15}N (0,36)	—
O	^{16}O (99,76)	^{17}O (0,04)	^{18}O (0,2)
F	^{19}F (100)	–	—
Si	^{28}Si (92,2)	^{29}Si (4,7)	^{30}Si (3,1)
P	^{31}P (100)	—	—
S	^{32}S (95,0)	^{33}S (0,76)	^{34}S (4,2)
Cl	^{35}Cl (75,5)	—	^{37}Cl (24,5)
Br	^{79}Br (50,5)	—	^{81}Br (49,5)
I	^{127}I (100)	—	—

Большинство элементов Периодической системы содержат два и более стабильных изотопа. Содержание изотопов в естественной смеси колеблется в широких пределах. Определение изотопного состава элементов является самостоятельной задачей, она решена с использованием метода масс-спектрометрии и здесь рассматриваться не будет.

Традиционная область использования масс-спектрометрии является идентификация и количественное определений веществ, то есть количественный и качественный анализ смесей.

В последние годы большое внимание уделяется получению моно изотопных элементов и их соединений для практического использования. Здесь речь идет не только о хорошо известной технологии получения обогащенных изотопов урана, но и о получении моно изотопных элементов: сере, скандии водороде и др., а также соединений с их участием.

С этой целью используются различные методы разделения изотопов и изотопных молекулярных веществ: термодиффузия, ультрацентрифугирование и др. При этом контроль за процессом разделения и определение степени изотопной чистоты (например, содержание $^{2}H_2\ ^{16}O$ в смеси с $^{1}H_2\ ^{16}O$ и $^{2}H\ ^{1}H\ ^{16}O$) пользуются методом масс-спектроскопии.

Чтобы проиллюстрировать возможности метода рассмотрим несколько примеров.

1. Массовые числа атомов это целые числа, они несколько отличаются от точных значений атомных масс. Так точная масса атома водорода ^{1}H, выраженная в атомных единицах массы (а.е.м.), равна 1.007825, а атома кислорода ^{16}O равна 15.994914. При этом а.е.м. составляет 1/12 часть массы атома углерода ^{12}C равной 12.000000.

Для молекул, например CO, наблюдаемая масса молекулярного иона (M) представляет собой сумму точных масс наиболее распространенных изотопов углерода (^{12}C — 12.0000 а.е.м.) и кислорода (^{16}O — 15.9949 а.е.м.). Она отличается от молекулярной массы молекулы, рассчитанной из молекулярных масс атомов, которые являются усредненными значениями всех естественных изотопов элемента (^{12}C — 12.01 а.е.м. ; ^{16}O — 15.999).

Массовые числа молекул CO_2 и C_3H_8 равны и составляют 44. Однако их точные молекулярные массы в а.е.м. соответственно равны 43.989828 и 44.062600, т.е. имеют разницу $\Delta m = 0.072772$. Для того, чтобы провести раздельное определение ионов CO_2^+ и $C_3H_8^+$ в смеси достаточно иметь прибор с разрешением ~ 1000. Для разделения пары ионов CO^+ и N_2^+, которые имеют массы соответственно 27.9949 и 28.0062 а.е.м. ($\Delta m = 0{,}0113$) такого разрешения недостаточно. Необходимо разрешение более 1000, т.е. требуется прибор с более высоким разрешением. Различие в молекулярных массах более сложных молекул, состоящих из 3-х, 4-х. и т.д. атомов еще меньше, поэтому требование к разрешающей способности прибора, является одним из важнейших критериев при оценке его качества.

Атомный состав простых ионов достаточно легко определить по таблицам точных масс для различных молекул с заданным соотношением числа атомов H, C, O и N. В общем случае, определяя точные значения масс молекулярных ионов и, используя таблицы точных масс, можно определить атомный состав многих простых веществ. Анализ точных значений масс молекулярных ионов в спектрах производится автоматически. Результат выдается в виде колонки цифр:

	^{12}C	^{1}H	^{16}O	^{14}N
27. 9949	1	0	1	0
28.0061	0	0	0	2
28. 0312	2	4	0	0
28.0187	1	2	0	1

Для более сложных ионов необходимо корректировать такие исследования с данными элементного анализа, который так же дает сведения о молекулярном составе и чистоте образца. На масс-спектрометре с разрешением 100 000 таким образом была определена структурная формула достаточно сложного соединения — адреналина, $C_9H_{13}O_3N$.

2. При работе с невысоким разрешением, кроме определения типа молекулярного иона M, находят также пики изотопных ионов с массовыми числами M+1 и M+2. Наличие таких «сопутствующих» пиков (сателлитов) обусловлено содержанием в природной смеси более тяжелых изотопов. Присутствие в молекуле одновременно большего количества изотопов мало вероятно, поскольку соотношение концентраций отдельных изотопов (соотношение их распространенностей в природной смеси изотопов) для легких элементов сильно различаются. Например, $^{13}C/^{12}C = 10^{-2}$; $^{2}H/^{1}H = 1{,}6\ 10^{-4}$; $^{15}N/^{14}N = 3\cdot 10^{-3}$ и т.д. Таким образом, содержание более тяжелого, сопутствующего, изотопа достаточно мало. Напротив, для тяжелых атомов, соотношения распространенностей изотопов могут быть близкими: $^{35}Cl/^{37}Cl \approx 3 : 1$, или $^{79}Br/^{81}Br \approx 1 : 1$.

В справочных таблицах приводятся обычно соотношения интенсивностей молекулярных ионов M, M+1 и M+2. В качестве минимального значения отношения интенсивностей I(M +2)/ I(M) принято 0.01, например табл. 2.

3. Мультиплетность сигнала молекулярного иона (или фрагмента) обусловлена изотопным составом элемента и зависит от распространенности изотопа.

Для изотопов брома ^{79}Br и ^{81}Br, имеющих одинаковое содержание в природной смеси изотопов, молекулярный ион $(R{-}Br)^+$ представлен в масс-спектре дублетом М и М+2. Поскольку изотопы брома в природной смеси содержатся примерно в одинаковых количествах то мы имеем дело с ионами $(R - {}^{79}Br)^+$ и $(R - {}^{81}Br)^+$ также одинаковой концентрации. Наличие атомов ^2H дает лишь небольшой вклад в пик М+1. Если соединение содержит один атом серы, то в масс-спектре будет наблюдаться пик М+2 с интенсивностью 4,4 %.

В том случае, если каждая молекула содержит два атома брома (например, CH_2Br_2) то получим триплет с соотношением интенсивностей 1:2:1. Они будут принадлежать ионам: $(CH_2{}^{79}Br_2)^+$; $(CH_2{}^{79}Br{}^{81}Br)^+$; $(CH_2{}^{81}Br\ {}^{79}Br)^+$ и $(CH_2{}^{81}Br_2)^+$. Ионы, содержащие сразу два изотопа эквивалентны и их содержание в два раза больше, чем моно изотопных ионов (рис. 7.4).

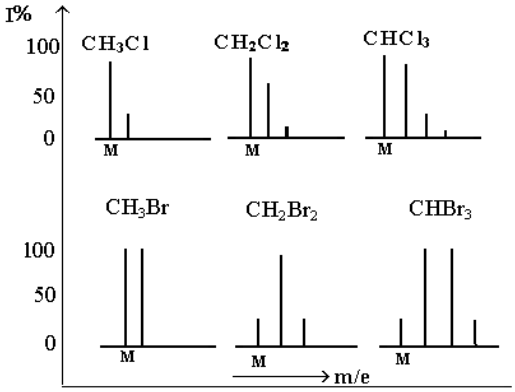


Рис. 7.4. Масс-спектр в области молекулярного иона для соединений, содержащих атомы хлора и брома

Рассуждая аналогичным образом, можно ожидать, что масс-спектр молекулярного иона $(CHBr_3)^+$ будет представлен квартетом с соотношением интенсивностей 1:3:3:1 (рис. 4). В случае замены брома на хлор в указанных молекулах, молекулярные ионы хлорпроизводных метана: CH_3Cl; CH_2Cl_2; и $CHCl_3$ будут давать в масс-спектре также дублет, триплет и квартет. Однако, соотношения интенсивностей в мультиплетах будет иным (рис. 4). Причиной является отношение содержаний изотопов $^{35}Cl/^{37}Cl$ в естественной смеси, которое составляет 3:1.

Используя таблицы по соотношению интенсивностей M, M+1 и M+2 (подчеркнем: молекулярных ионов, а не фрагментов), можно определить предполагаемый элементный состав соединения.

Соотношение интенсивностей пиков M, M+1 и M+2 зависит от числа атомов данного элемента (стехиометрия) и от естественного содержания более тяжелого изотопа этого элемента. Например, для метана CH_4 интенсивность пика M+1 ($^{13}CH_4$) составит 1,1 % от пика молекулярного иона M, т.е. столько же, сколько изотопа ^{13}C содержится в природной смеси изотопов углерода. Если количество атомов возрастет до 10 (молекула $C_{10}H_{22}$), то интенсивность пика M+1 составит 10·1,1 =11% от интенсивности молекулярного пика, т.е. увеличится. Однако и молекулярная масса M увеличится с 16 для CH_4 до 144 для $C_{10}H_{22}$. Поэтому для разделения пиков M и M+1 потребуется прибор с большим разрешением, чем в эксперименте с метаном.Следует еще раз подчеркнуть, что M — это отношение m/e для пика молекулярного иона, образующегося благодаря присутствию в молекуле наиболее распространенного изотопа каждого элемента.

Зная естественное содержание изотопов и их массы для любой молекулярной формулы можно рассчитать ожидаемые интенсивности пиков M, M+1 и M+2. Имеются обширные таблицы этих данных, и их сокращенные варианты, например табл. 7.2 [4].

Сравнивая интенсивности этих пиков, можно различить молекулы, имеющие одинаковые молекулярные массы. Если заранее известен элементный состав, то задача определения молекулярной формы существенно упрощается (табл. 7.2).

Таблица 7.2

Изотопные пики для молекулярных ионов с одинаковыми массовыми числами 66

Формула	Интенсивности, %		
	M^+	M + 1	M + 2
$C_3H_2N_2$	100	4,04	0,06
C_4H_4N	100	4,77	0,09
C_5H_6	100	5,50	0,12

Рассмотрим более подробно пример использования значений M; M+1; M+2 для определения молекулярной формулы бензтиазола (C_7H_5NS).

На рис. 7.5 представлен полный масс-спектр бензтиазола и его фрагмент в области масс молекулярного иона.

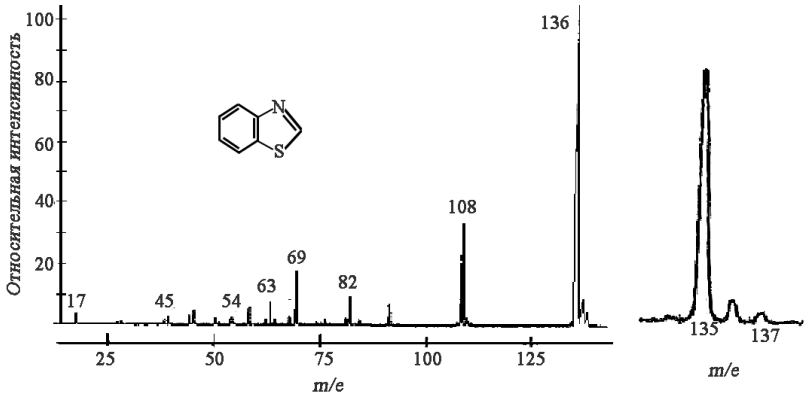


Рис. 7.5. Масс-спектр бензтиазола

Молекулярный ион M^+ представлен собственным пиком *m*/e = 135 и двумя изотопными пиками. Наличие серы и ее количество в молекуле можно установить по интенсивности пика M+2. Сера имеет два изотопа ^{32}S (95%) и ^{34}S (4.2%), поэтому можно ожидать, что в соединениях с одним атомом серы будет наблюдаться пик M+2 с интенсивностью ~4% от интенсивности пика молекулярного иона. Этот изотопный пик представлен на спектре (рис. 5) с *m*/e = 137 и свидетельствует о наличии только одного атома серы в молекуле. Интенсивность пика M+1 равна ~8% от интенсивности пика M+1. Предполагая, что основной вклад в пик M+1 вносит изотоп ^{13}C (1,11%), то количество атомов углерода составит $8/1{,}11 \approx 7{,}2$, т.е. семь, поскольку число атомов целая величина.

Установить число атомов азота в молекуле поможет так называемое ***азотное правило***: молекулярный ион отвечает четному массовому числу, если молекула содержит четное число атомов азота и наоборот, для нечетного числа атомов азота в молекуле массовое число молекулярно-

го иона должно быть нечетным. Согласно этому правилу в рассмотренном соединении имеется только один атом азота.

Выполнение азотного правила иллюстрируют данные табл. 7.3.

Таблица 7.3

«Азотное правило»

Название	Строение	Формула	M^+, *m*/e
Гидразин	H_2N-NH_2	N_2H_4	32
4- аминопиридин	$H_2N-C_5H_4N$	$C_5H_6N_2$	94
Аммиак	NH_3	NH_3	17
Диметиламин	$(CH_3)_2NH$	C_2H_7N	45
Пиридин	C_6H_5N	C_6H_5N	79

7.3. Расшифровка (интерпретация) масс-спектров

Как уже отмечалось, при значительной энергии ионизирующих электронов (~ 70 эВ) ионный ток возрастает, увеличивается количество пиков в спектре, однако пик, соответствующий молекулярному иону, может иметь малую интенсивность, или совсем отсутствовать. Это происходит по причине малой его устойчивости, большой вероятности распада. В этом случае для надежного определения массы молекулярного иона можно применить некоторые специальные приемы: уменьшить энергию электронов, использовать в исследованиях отрицательные ионы, или изменить метод ионизации, например воспользоваться методом ионизации полем.

Так известно, что обычный масс-спектр, полученный для соединения d-рибозы с молекулярной массой 150, не содержит молекулярного иона с *m*/e = 150 по причине его малой устойчивости. При использовании методики ионизации (десорбции) полем появляется пик с *m*/e=151 высокой (до 100%) интенсивности. В указанной методике используют большой градиент электрического поля (до 10^7 В/см) между электродами. В этом случае молекула рибозы, отобрав от соседней молекулы протон, покидает тонкий слой вещества, предварительно осажденного на электроде, в виде иона M + 1:

$$MH_1 + MH_1 \rightarrow MH_2^+ + M^- . \qquad (7.12)$$

Молекулярную формулу простых соединений, содержащих легкие атомы H, C, N, O можно определить двумя путями. Во-первых, с помощью спектрометра высокого разрешения, пользуясь таблицами точных масс. Для этого необходимо измерить *m*/e с точностью не менее «четвертого знака после запятой». Во-вторых с помощью таблиц M, M+1, M+2 и данных элементного анализа.

Для раздельного определения компонентов смесей простых веществ также требуется достаточно высокое разрешение. Например, массовые числа молекул N_2 и C_2H_4 одинаковы (28), однако точные значения их масс соответственно 28,0061 и 28,0313. Поэтому для определения азота в смеси с этиленом требуется разрешение ($\Delta m/m$) ~ 10000.

Для установления молекулярной структуры более «полезны» фрагменты большей массы, чем мелкие. Так учитывая, что в циклических углеводородах наиболее вероятен разрыв α-связи, то в спектре пропил циклогексана должны появиться пики (молекулярные ионы) с m/e = 43 и с m/e = 83. Из большого количества пиков именно они позволяют быстро и надежно определить структурную формулу соединения.

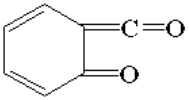
Если указанные приемы не окажутся эффективными, то для определения молекулярной формулы используют более трудоемкие методики, например осуществляют химическую модификацию молекул исходного соединения. Для этого вводят в молекулу группировку с малым потенциалом ионизации, или удаляют из молекулы группировку, дестабилизирующую молекулярный ион.

Определение строения органического соединения часто проводят по анализу осколочных ионов, используя закономерности их образования и стабилизации. В принципе при ионизации может произойти разрыв любой связи. Однако, разрыв связи зависит от ее энергии. Чем больше энергия связи, тем меньше вероятность ее разрыва и, следовательно, меньше интенсивность пика соответствующего фрагментному иону. Известно, что разрыв одинарной связи происходит легче чем кратной: двойной и тем более тройной. Связь С–С рвется легче, чем связь С–Н и т.д. Относительная интенсивность пика осколочного иона зависит от его собственной устойчивости и от стабильности радикала или молекулы, которые образуются одновременно с ним. Таким образом, пути фрагментации определяются характером химических связей в молекуле и стабильностью образующихся частиц.

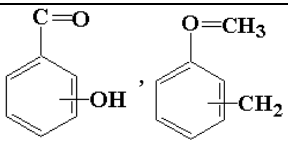
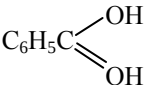
Ход расшифровки масс-спектра органических соединений основывается на закономерностях фрагментации и использовании таблиц фрагментарных ионов, которые наиболее часто встречаются в масс-спектрах (табл. 7.4).

Таблица 7.4

Фрагментарные ионы, наиболее часто встречающиеся в масс-спектрах органических соединений

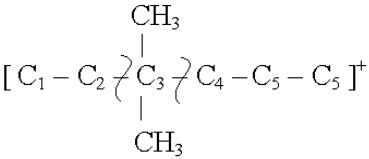
m/e	Ионы	m/e	Ионы
15	CH_3	59	$(CH_3)_2COH$, $CH_2OC_2H_5$, $COOCH_3$, CH_3OCHCH_3, CH_3CHCH_2OH
16	O		
17	OH	60	CH_2ONO
18	H_2 O, NH_4	61	CH_2CH_2SH, CH_2SCH_3
19	^{19}F, H_3O	65	C_5H_5
26	C≡N	66	C_5H_6
27	C_2H_3	69	C_5H_9, CF_3
28	C_2H_4 , CO, CH≡NH	70	C_5H_{10}
29	C_2H_5, CHO	71	C_5H_{11}, C_3H_7CO
30	CH_2NH_2, NO	72	$C_3H_7CHNH_2$, $(CH_3)_2N$=C=O, $C_2H_5NHCHCH_3$
31	CH_2OH, OCH_3	73	$Si(CH_3)_3$
33	SH, CH_2F	74	CH_2COOCH_3+H
34	H_2S	77	C_6H_5
35	^{35}Cl	78	C_6H_5+H
36	$H^{35}Cl$	79	^{79}Br, C_6H_5N
39	C_3H_3	80	C_5H_6N
40	CH_2 =CN	81	^{81}Br
41	C_3H_5, C_2H_2NH	89	C_7H_5
42	CH_2 =C=O, C_3H	90	C_7H_6
43	C_2H_5N, CH_3CO, C_3H_7	91	C_7H_7, C_6H_5N
44	CH_3CHNH_2, NH_2CO, $(CH_3)_2N$	92	C_6H_6N, C_6H_4O, C_7H_8
45	CH_3CHOH, COOH, CH_2OCH_3, CH2CH_2OH	93	C_6H_5O
46	NO_2	105	C_6H_5CO, C_8H_9
47	CH_3SH, CH_3S	120	
48	CH_3S+H		

Окончание таблицы 7.4

m/e	Ионы	m/e	Ионы
49	$CH_2{}^{35}Cl$	121	
50	CF_2		
51	C_4H_3, CHF_2		
53	C_4H_5		
54	$CH_2CH_2C{\equiv}N$	122	C_6H_5COOH
55	C_4H_7	123	
56	C_4H_3		
57	C_4H_9, C_2H_5CO	127	I
58	$C_2H_5CHNH_2$, $(CH_3)_2NCH_2$, $C_2H_5NHCH_2$, C_2H_2S	154	C_6H_5-C_6H_5

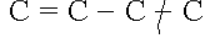
Рассмотрим некоторые общие правила фрагментации.

1. В углеводородной цепи разрыв связи происходит легче всего у наиболее разветвленного атома углерода.

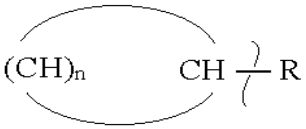


2. Вероятность разрыва связи С–Н уменьшается с увеличением длины цепи углеводорода.

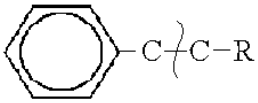
3. Для непредельных соединений наиболее вероятен β- разрыв



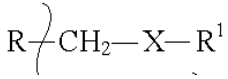
4. В циклических углеводородах чаще идет разрыв α-связи



5. Ароматические соединения с алкильным заместителем диссоциируют легче по β- связи C–C



6. В соединениях, содержащих гетероатом, наиболее вероятным местом разрыва является связь C–C рядом с гетероатомом:

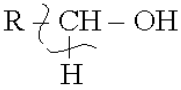


7. Образование перегруппировочных ионов часто сопровождается выделением небольших устойчивых к распаду молекул H_2O, NH_3, HCN и др.

Это наиболее сложный механизм фрагментации, который трудно поддается как предсказанию, так и описанию.

8. Металлоорганические соединения обладают очень низкой энергией связи металл – углерод, поэтому интенсивность молекулярного иона в масс- спектре мала.

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



Предполагают, что при образовании иона происходит стабилизация за счет образования кратной связи $CH_2 = O^+H$ (31) или $RCH = O^+H$ (M- 1).

Аналогичным образом происходит разрыв α-связи для аминов с образованием стабилизированных ионов:

$$\overset{+}{N}H_2 = CH_2 \quad \text{и} \quad H_2\overset{+}{N} = CHR$$

имеющих массы соответственно (30) и (M-1).

Исходя из приведенных примеров разрыва связей в спиртах и аминах можно сделать более общий вывод: чем больше делокализован заряд в осколочном ионе (например за счет π-связывания), тем он устойчивее, т.е. тем больше его пик среди остальных ионов.

Для некоторых неорганических соединений, например галогенидов щелочных металлов можно при испарении твердого вещества достигать температур, при которых происходит ионизация за счет теплового возбуждения молекул. В этом случае в газовой фазе будет иметь место равновесие с участием ионов. Концентрация ионов обычно на 4-5 порядков меньше, чем нейтральных молекул. Тогда их электростатическим взаимодействием можно пренебречь и паровую фазу внутри эффузионной (испарительной) ячейки можно рассматривать как идеальный газ. Примером такой реакции может быть равновесие типа:

$$AB(т) = A^+(г) + B^-(г) + AB(г) + AB_2(г) + \ldots \qquad (7.13)$$

В результате появляется возможность расчета констант ионмолекулярных равновесий K_p. Для этого проводится определение парциальных давлений положительных ($p_{A+)}$ и отрицательных (p_{B-}) ионов и парциальных давлений нейтральных молекул (p_{AB}):

$$K_p = p_{A+}\ p_{B-}/p_{AB}\ . \qquad (7.14)$$

Так при измерении температурной зависимости констант ионмолекулярных равновесий для хлоридов натрия калия и рубидия было установлено, что энергия разрыва связи $M^+ - MX$ (М-металл, Х-хлор) составляет 150–200 кДж/моль, уменьшаясь от натрия к рубидию. При этом рассматривалась реакция:

$$M_2X^+ = M^+ + MX \qquad (7.15)$$

и использовалось уравнение:

$$d(\ln K)/dT = \Delta H/RT^2 \qquad (7.16)$$

Большое практическое значение имеет метод изотопной метки, который позволяет использовать масс-спектрометрию при исследовании кинетики и механизма ряда химических реакций. Например, при реакции бензойной кислоты с метанолом ($CH_3{}^{18}OH$):

$$C_6H_5COOH + CH_3{}^{18}OH = C_6H_5CO^{18}OCH_3 + H_2O \qquad (7.17)$$

было показано, что молекула волы, которая отщепляется при взаимодействии, образуется за счет атома водорода метанола и гидроксгруппы кислоты. Кроме этого было проведено исследование с дейтери-

рованным метанолом по выяснению механизма ионизации при отщепления водорода. Рассматривались две реакции:

$$CH_3OH + e \rightarrow [CH_3O]^+ + H^\bullet + 2e\,, \qquad (7.18)$$

$$CD_3OH + e \rightarrow [CD_2OH]^+ + D^\bullet + 2e\,. \qquad (7.19)$$

Если отслеживать концентрацию образующегося эфира $C_6H_5CO^{18}OCH_3$ со временем, можно получить кинетические параметры (в конечном счете константу скорости реакции этерификации). Если же проводить аналогичные измерения для разных температур и при этом концентрации исходных веществ и продуктов будут соответствовать равновесию в системе, то можно рассчитать константу реакции для разных температур и, следовательно, ΔG, ΔH и ΔS данной реакции.

Задачи к теме «Масс-спектрометрия»

1. Определите количество, положение (*m*/e) и соотношение интенсивностей пиков, соответствующих молекулярным ионам, в масс-спектре эквимолярной смеси газов H_2 и D_2 при условии:

А) отсутствия изотопного обмена между молекулами водорода,

В) при полном изотопном обмене $K_p = 1$.

2. Решите задачу №1(А) при условии, что состав исходной газовой смеси $H_2 + D_2$ соответствует содержанию изотопов водорода в естественной смеси изотопов (считать для H_2 − 99.984, а для D_2 − 0.0156 %).

3. Какое количество пиков молекулярных ионов и соотношение их интенсивностей в масс-спектре брома (Br_2)? Изотопный состав брома 50% ^{79}Br и 50 % ^{81}Br.

4. Какое количество пиков молекулярных ионов, положение (*m*/e) и соотношение их интенсивностей следует ожидать в масс-спектре CH_3Br и CH_2Br_2?

5. Какое количество пиков в области молекулярного иона и соотношение их интенсивностей можно ожидать в масс-спектре CH_3Cl и CH_2Cl_2.

6. Какое количество пиков молекулярных ионов и соотношение их интенсивностей можно ожидать в масс-спектре CO_2, полученном на приборе с разрешением ~100 при изотопном составе ^{12}C и ^{16}O, указанных в табл.1?

7. Каким образом (привести алгоритм действия) можно определить константу реакции изотопного обмена: $^{12}C\ ^{16}O_2 + {}^{12}C^{18}O_2 \leftrightarrow {}^{12}C\ ^{16}O^{18}O$, используя метод масс-спектрометрии?

8. Если смешать два изотопных вещества $^{79}Br_2$ и $^{81}Br_2$, то масс-спектр смеси со временем будет меняться. Чем можно объяснить такие изменения, если реакция изотопного обмена имеет близкую к нулю энтальпию. В чем они проявятся.

9. Какие конкретно изменения (по сравнению с чистыми компонентами) будут происходить в масс-спектрах двухкомпонентной газовой смеси $^{16}O_2$ и $^{17}O_2$, если в ней происходят процессы изотопного обмена с константой реакции К = 1?

10. Разрешающая сила вашего масс-спектрометра ($m/\Delta m$) составляет 1000. Достаточна ли она для определения компонентов эквимолярной газовой смеси CO_2 и C_3H_8 по пикам молекулярных ионов исходных ве-

ществ, имеющих одинаковые массовые числа (M = 44)? Массы молекул 43,9898 и 44,0626.

11. С помощью масс-спектрометра можно определять потенциалы ионизации молекул и фрагментов. Какой пик (m/e = ?) в масс-спектре CH_4 надо исследовать в зависимости от ускоряющего потенциала для определения потенциала ионизации метильного радикала? Запишите уравнение для потенциала возникновения фрагмента через потенциал ионизации и энергию диссоциации.

12. Какую разрешающую способность (m/Δm) должен иметь масс-спектрометр для того, чтобы можно было различить молекулярные ионы CO^+ и $C_2H_4^+$ с одинаковой молекулярной массой (M = 28)? Молекулярные массы указанных молекул равны соответственно 27.9949 и 28,0313 а.е.м.

12-А. Какую точность при измерении m/e (M^+) необходимо иметь для определения молекулярной формулы газа с массовым числом 28 (масса молекул азота и этилена соответственно равны 28,0061 и 28,0313 в смеси)? Можно ли определить состав газовой смеси этих газов, каким образом?

13. Какую разрешающую способность (Δm/m) должен иметь масс-спектро-метр для того, чтобы можно было различить молекулярные ионы $C_2H_6^+$, NO^+ и $HCOH^+$ с одинаковой молекулярной массой (M=30)?

14. В масс-спектре тетраметилбутана отсутствует пик молекулярного иона, однако имеется интенсивный пик с m/e = 57. Объясните причину и приведите структуру этого фрагмента.

15. Объясните наличие в масс-спектре метилсалицилата, $Ar(OH)(COOCH_3)$, наличие малого по интенсивности (~9%) пика вблизи пика молекулярного иона (m/e = 153) , а также наличие сателлита у пика (m/e = 120).

16. Объясните наличие двух (33% и 7%) пиков вблизи пика молекулярного иона 1-хлор-2-нитробензола, которому соответствует пик m/e (M^+) = 157.

17. Основываясь на эффективности π-связывания атомов S−C и C−O в молекуле $HSCH_2{-}CH_2OH$ определите какой пик в масс-спектре этого соединения будет иметь большую интенсивность: с m/e = 31, или с m/e = 47. Объясните полученный результат.

18. Какой вид имеет кривая эффективности ионизации? Объясните каким образом можно определить потенциал ионизации молекулы, если молекулярный ион образуется в простой реакции: $e + RX \rightarrow RX^+ + 2e$.

19. Что такое потенциал возникновения (появления) иона ПП (R^+) и потенциал ионизации фрагмента ПИ ($R\cdot$)? Приведите соотношение между ними. Как методом масс-спектрометрии можно определить потенциал ионизации?

20. Как определить энергию разрыва химической связи C–H в молекуле CH_4 по данным масс-спектрометрии? Какие величины нужны для этого? Соответствует ли полученное значение $D(CH_3–H)$ значению энергии связи, рассчитанному по энтальпии образования метана из чистых компонентов?

21. В ходе эксперимента на масс-спектрометре уменьшается ускоряющий потенциал. Какой пик — с большим или меньшим отношением m/e — будет зарегистрирован первым?

22. Какие различия в масс-спектрах следует ожидать для соединений: пентанон-2 ($CH_3–CO–CH_2–CH_2–CH_3$) и пентанон-3 ($CH_3–CH_2–CO–CH_2–CH_3$)?

23. Каким образом можно различить изомеры триметил-циклогексана $C_6H_9(CH_3)_3$ и пропил-циклогексана ($C_6H_{11}–C_3H_7$) по их масс-спектрам?

24. В состав молекулы органического соединения входят водород, углерод, кислород и азот. Масс-спектр этого вещества кроме пика молекулярного иона с m/e = 47 содержит интенсивный пик с m/e = 30, который возникает за счет фрагментации. Назовите это соединение и приведите его структурную формулу.

25. Можно ли используя масс-спектры произвести идентификацию трех изомеров этилпиридина? Изобразите структурные формулы этих изомеров и приведите алгоритм решения этой задачи.

26. Пользуясь принципом стабилизации осколочного иона объясните, почему пик с массовым числом 92, соответствующий формуле $[C_5NH_5–CH_2]^+$ имеет наибольшую интенсивность для изомера этилпиридина с этильной группой в положении 3.

27**.** Провести расшифровку масс-спектра тетрахлорида углерода (рис. 7.6 и 7.7). Сопоставить основные (максимальные по интенсивности) пики с фрагментами молекулы CCl_4 .

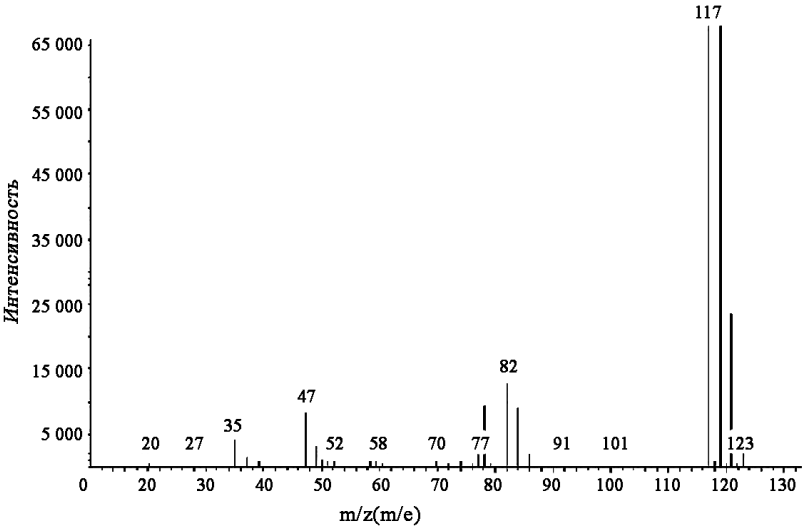


Рис. 7.6. Масс-спектр тетрахлорида углерода

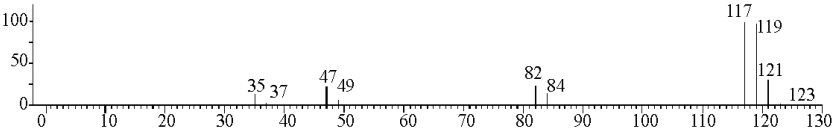


Рис. 7.7. Обработанный масс-спектр тетрахлорида углерода

28. Провести расшифровку масс-спектра хлороформа (рис. 7.8 и 7.9) сопоставить основные (максимальные по интенсивности) пики с фрагментами молекулы $CHCl_3$.

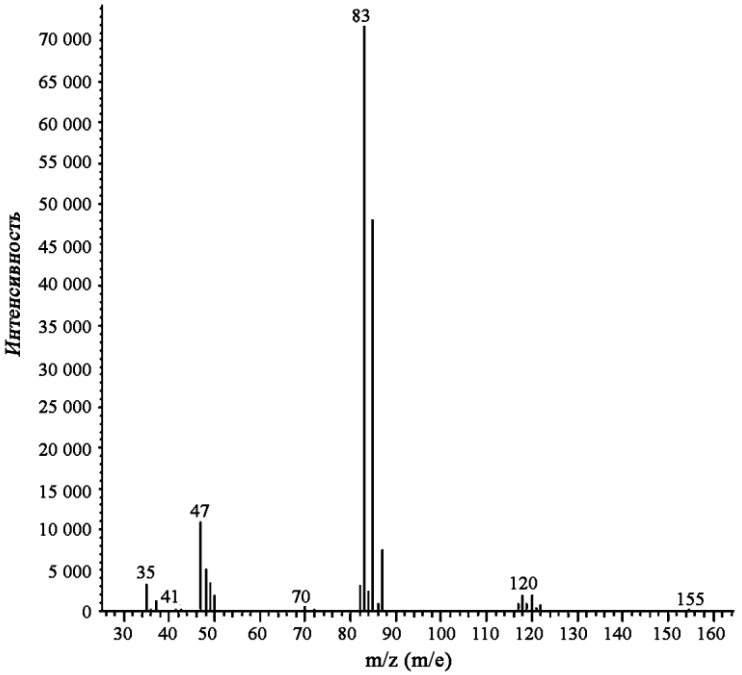


Рис. 7.8. Масс-спектр хлороформа

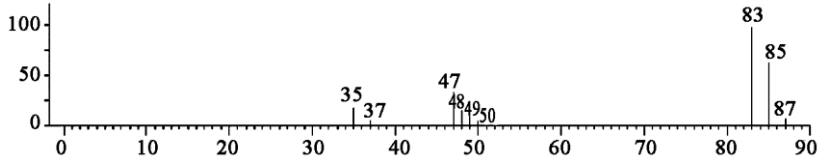


Рис. 7.9. Обработанный масс-спектр хлороформа

29. Провести расшифровку масс-спектра бензола (7.10 и 7.11). Сопоставить основные (максимальные по интенсивности) пики с фрагментами молекулы C_6H_6.

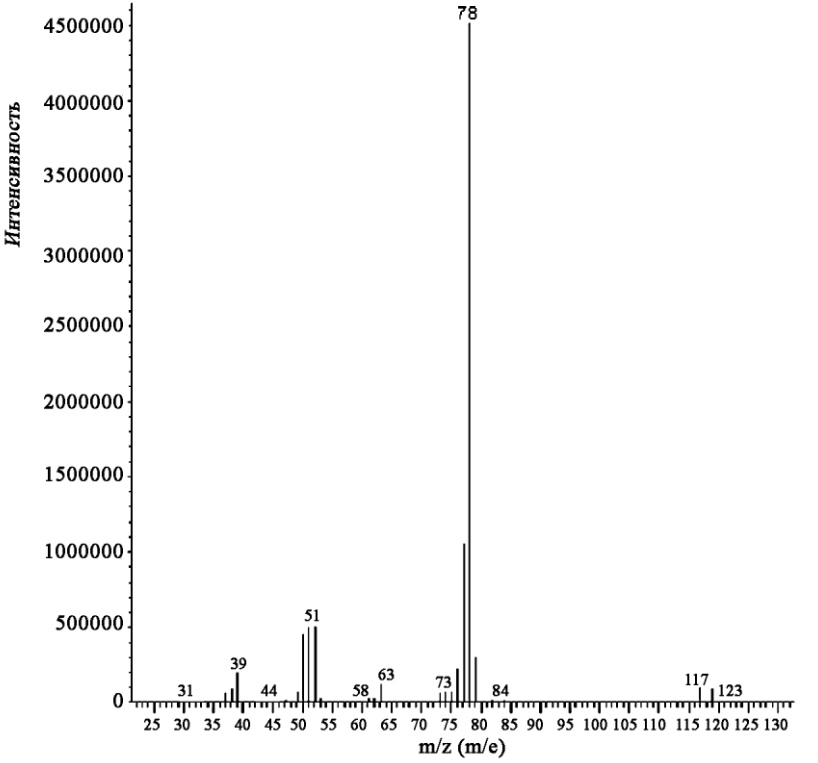


Рис. 7.10. Масс-спектр бензола

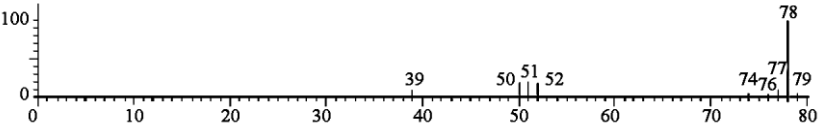


Рис. 7.11. Обработанный масс-спектр бензола

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. — М.: Высшая школа, 1987. — 366 с.

2. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектроскопическая идентификация органических соединений. — М.: Мир, 1977. — 590 с.

3. Сысоев А.А., Чупакин М.С. Введение в масс-спектрометрию. — М.: Атомиздат, 1977. — 302 с.

4. Горохов Л.И. Масс-спектрометрия в неорганической химии. — М.: Знание, 1984. — 64 с.

5. Терентьев П.Б. Масс-спектрометрия в органической химии. — М.: Высшая школа, 1979. — 223 с.

— ГЛАВА VIII —

РЕНТГЕНОГРАФИЯ

8.1. Общие сведения

Рентгенография — наиболее известный и широко используемый на практике представитель дифракционных методов исследования, к которым относятся также электронография и нейтронография.

Рентгенография является наиболее эффективным методом изучения кристаллических веществ. Однако она успешно используется и для исследования некристаллических конденсированных фаз обладающих ближним порядком.

Экспериментальные данные, полученные методами рентгенографии, служат основой кристаллохимии — раздела химической науки о пространственном расположении и химической связи атомов в кристаллах.

В основе рентгенографии лежит анализ дифракционной картины, полученной при рассеянии электромагнитного рентгеновского ($\lambda \sim 0.1$ нм) излучения рассеивающими центрами — электронными оболочками атомов. (Здесь не рассматривается рентгеновская спектроскопия, которая изучает спектры испускания и поглощения рентгеновского излучения).

Различают две группы рентгенографических методов:

1. Рентгеноструктурный анализ.
2. Рентгенофазовый анализ.

Первый метод является наиболее общим и информативным, наряду с тем и трудоемким. Он позволяет однозначно определить все детали кристаллической структуры (координаты атомов, длины связей, валентные углы и т.д.). Объектом исследования является монокристалл. Второй метод позволяет определить характер фазы (идентифицировать кристаллическое вещество, фазовый состав для смесей) и некоторые параметры кристаллической структуры; объектами исследования являются поликристаллические образцы, чаще всего в виде порошков.

Задачи, которые решаются методами рентгенографии:

1. Идентификация твердой фазы.
2. Определение качественного и количественного фазового состава.
3. Определение типа кристаллических структур.
4. Определение параметров элементарных ячеек.
5. Исследование строения твердых растворов.
6. Исследование диаграмм состояния состав – свойство.
7. Изучение фазовых переходов (в том числе полиморфных).
8. Изучение структурных изменений при внешних воздействиях:
   a) термическом расширении,
   b) деформации.
9. Выявление реальной структуры:
   a) дефекты;
   b) текстура;
   c) атомная разупорядоченность;
   d) размер кристаллитов;
   e) толщина пленки.
10. Определение координат атомов, а следовательно:
    a) длин связей;
    b) валентных углов.
11. Изучение распределения электронной плотности, а следовательно, определение типа химической связи.

Объектами исследования являются твердые тела и в редких случаях жидкости:

1. Кристаллы
2. Порошки
3. Керамики

} Классическая рентгенография

4. Полимеры
5. Стекла
6. Жидкости

} Рентгенография на малых углах

Использование методов рентгенографии предусматривает знание элементов кристаллографии.

8.2. Элементы кристаллографии

Расположение атомов вещества в кристалле характеризуется периодическим повторением позиций. Двумерный аналог кристаллической решетки приведен на рис. 8.1. С геометрической точки зрения картину можно рассматривать, как повторение мотива в расположении атомов через интервал **a** в одном направлении и **b** в другом. Интервалы **a** и **b** называются единичными трансляциями.

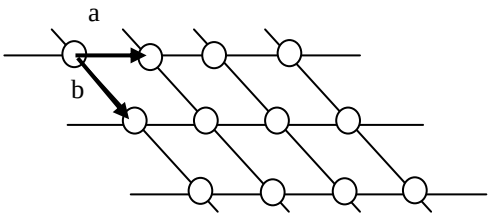


Рис. 8.1. Двумерный аналог кристаллической решетки

Трансляция — **движение** параллельного переноса кристаллического пространства как целого, при котором оно периодически совмещается.

Периодическое повторение какой-либо точки трансляциями **a** и **b** порождает бесконечную совокупность точек называемую решеткой. Эти представления относятся также к повторению в трех измерениях. Повторение геометрической точки в трех направлениях трансляциями **a**, **b** и **c** порождает кристаллическую (пространственную) решетку.

Геометрические точки, образующие решетку, называются узлами. Область, определяемая тремя единичными некомпланарными (не лежащими в одной плоскости) трансляциями называется элементарной ячейкой. **Элементарная ячейка** — это **параллелипед**, построенный на трех трансляциях. Элементарную ячейку можно выбрать различным образом (рис. 8.2), но есть определенные требования к ее выбору.

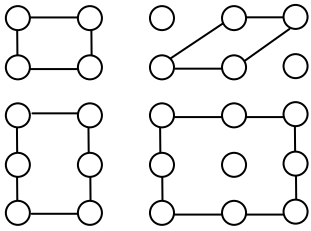


Рис. 8.2. Варианты выбора элементарных ячеек

1. Симметрия выбранной ячейки должна быть такой же, как и симметрия всей решетки.

2. Число прямых углов выбранной ячейки должно быть максимальным.

3. При соблюдении первых двух условий, объем ячейки должен быть минимальным.

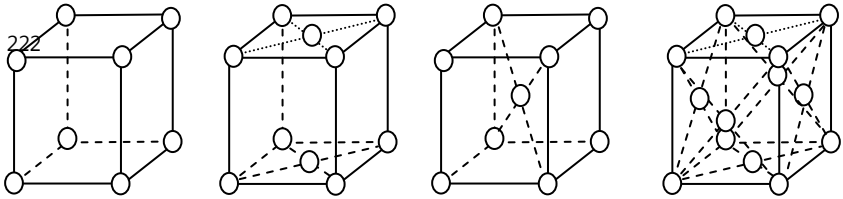


Рис. 8.3. Типы центрировки ячеек

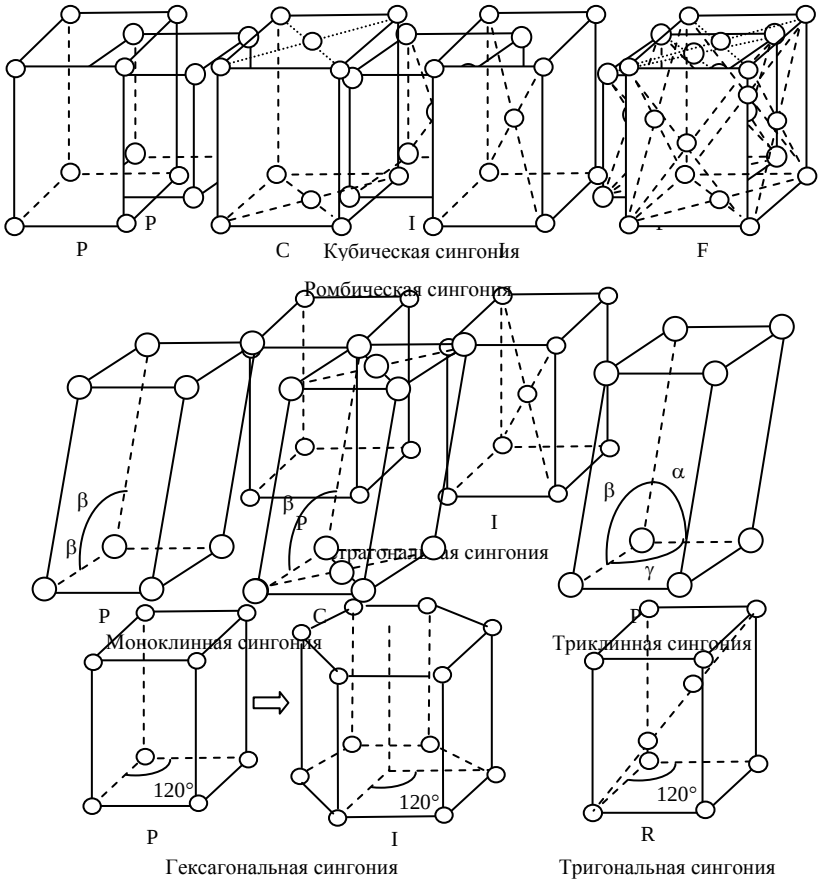


Рис. 8.4. Решетки Бравэ

Кристаллическая решетка, отнесенная к определенной координатной системе, характеризуется шестью скалярными параметрами: тремя линейными — **a**, **b**, **c** и тремя угловыми — **α**, **β**, **γ**.

В зависимости от соотношения линейных и угловых параметров кристаллы можно разделить на **семь сингоний** (систем), относящихся к трем категориям: низшей, средний и высшей (табл. 8.1).

Таблица 8.1

Кристаллические системы

Категория	Сингония	a, b, c	α, β, γ
Высшая	Кубическая	a = b = c	α = β = γ = 90°
Средняя	Тетрагональная	a = c ≠ b	α = β = γ = 90°
	Тригональная	a = b = c	α = β = γ ≠ 90°

Окончание таблицы 8.1

Категория	Сингония	a, b, c	α, β, γ
Средняя	Гексагональная	a = c ≠ b	α = β = 90°; γ =120°
Низшая	Ромбическая	a ≠ b ≠ c	α = β = γ = 90°
	Моноклинная	a ≠ b ≠ c	α = γ = 90°; β ≠ 90°
	Триклинная	a ≠ b ≠ c	α ≠ β ≠ γ ≠ 90°

Кристаллическая решетка может быть процентрирована 4 способами (рис. 8.3). Вид центрировки принято обозначать латинскими буквами: примитивная — P (фактически нецентрированная), базоцентрированная — A или B или C (направления центрировки вдоль осей x, y, z соответственно), объемоцентрированная — I и гранецентрированная — F.

Если одновременно указать сингонию и возможный способ центрировки ячейки, то можно получить все типы кристаллических решеток, которых оказывается всего 14 (рис. 8.4). Их называют **решетки Бравэ**, по имени выдающегося французского ученого, который впервые их вывел.

В **кубической** системе имеются три типа по способу центрировки ячеек Бравэ — P, I и F. Базоцентрированной кубической ячейки не существует, потому что куб характеризуется тремя осями симметрии четвертого порядка, две из которых после центрирования пропадут.

Решеток Бравэ в **тетрагональной** системе две: P и I.

Гексагональная система представлена P-ячейкой, в основании которой лежит ромб с углом 120°. Отметим, что обычно ячейки гексаго-

нальной сингонии изображают для наглядности не одной, а тремя ячейками Бравэ, слагающими вместе гексагональную призму (рис. 8.4).

Тригональная система может иметь только непримитивную ячейку Бравэ, так как лишь при этом условии симметрия решетки сохраняется. Данную ячейку можно изобразить, если поместить дополнительные узлы вдоль телесной (внутренней) диагонали Р-ячейки на высотах $1/3$ и $2/3$ и обычно ее называют **ромбоэдрической** и обозначают R.

Симметрия **ромбической** решетки и ее узлов допускает существование всех четырех ячеек Бравэ.

В **моноклинной** системе, кроме Р-ячейки, существует еще С-ячейка с центрировкой пары прямоугольных граней.

Для решетки **триклинной** симметрии обычно выбирают Р-ячейку с самыми короткими ребрами и углами, наиболее близкими к 90°.

8.3. Физические основы метода

8.3.1. Получение и природа рентгеновских лучей. Для проведения рентгенографического анализа необходимо иметь источник рентгеновских лучей. Применяемые источники рентгеновских лучей используют столкновение пучка электронов с веществом. В рентгеновских аппаратах в качестве источника служит рентгеновская трубка (рис. 8.5).

Рентгеновская трубка представляет собой стеклянный баллон, откаченный до высокого вакуума. В трубку вделаны два электрода: массивный анод и катод в виде накаливаемой током вольфрамовой нити, окруженной фокусирующим устройством. Принцип работы трубки заключается в следующем: нить катода нагревается током до высокой температуры и происходит эмиссия электронов. Внутри трубки между катодом и анодом создается сильное электрическое поле, ускоряющее электроны в направление анода. Сталкиваясь с анодом, выполненным в виде металлической пластины из меди, кобальта, железа, молибдена (табл. 8.2) электроны создают рентгеновское излучение, выходящее из «окон», сделанных из слабопоглощающего материала (например, бериллия).

При попадании электрона на анод происходят следующие процессы (рис. 8.6):

1. Торможение электронов, что приводит к тормозному электромагнитному излучению (белый, т.е. непрерывный спектр).

2. Выбивание электронов с нижних уровней атомов металла, а затем переход электрона с верхних на нижние освободившиеся уровни (характеристическое электромагнитное излучение) (рис. 8.7).

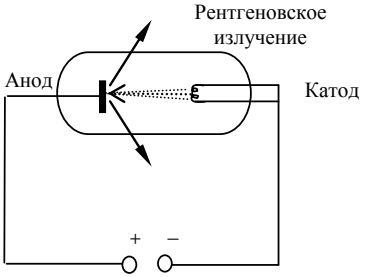


Рис. 8.5. Схема рентгеновской трубки

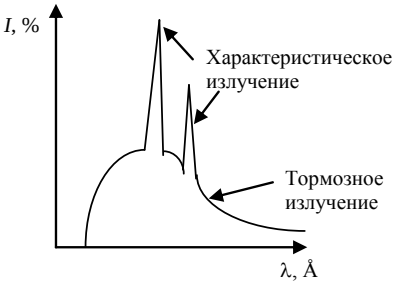


Рис. 8.6. Спектр рентгеновской трубки

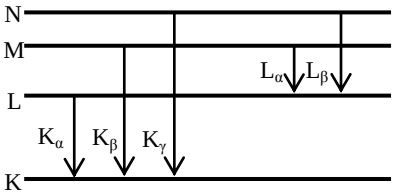


Рис. 8.7. Схема энергетических уровней электронных оболочек атома и спектральных линий характеристического излучения

Для рентгенографии наибольший интерес представляет монохроматическое характеристическое излучение с максимальной интенсивностью — это K_α линия (рис. 8.7 и табл. 8.2), которая, в свою очередь, состоит из двух линий $K_{\alpha1}$ и $K_{\alpha2}$ вследствие того, что возможны два перехода с 1s на 2p уровень. Для получения монохроматического излучения (с определенной длиной волны) из спектра рентгеновской трубки «вырезают» данную линию с помощью фильтра, представляющего собой тонкую фольгу из металла, имеющего порядковый номер в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева на единицу меньше, чем материал анода (табл. 8.2).

Таблица 8.2

Длины волн K_α для некоторых элементов

Элемент анода	Элемент фильтра	λ, Å		
		$K_{\alpha1}$	$K_{\alpha2}$	K_α
Fe	Mn	1.935970	1.939910	1.9373
Co	Fe	1.788920	1.792780	1.7902
Cu	Ni	1.540510	1.544330	1.5418
Mo	Nb	0.709260	0.713543	0.7107

Существуют три экспериментальных метода дифракционных структурных исследований: 1) метод Лауэ; 2) метод вращения монокристалла; 3) метод Дебая–Шерера (метод порошка).

В методе Лауэ на монокристаллический образец падает пучок немонохроматических («белых» лучей). Дифрагируют лишь те лучи, длины волн которых удовлетворяют условию Вульфа–Брэгга.

В методе вращения используют монохроматическое излучение и переменным является угол θ. Съемка производится на цилиндрическую фотопленку. В течение всего времени экспозиции кристалл равномерно вращается вокруг своей оси, совпадающей с каким-либо важным кристаллографическим направлением и с осью образуемого планкой цилиндра.

В методе порошка используется монохроматическое излучение и переменным параметром является угол падения рентгеновских лучей θ.

Наиболее доступным является метод порошка, потому что в отличие от первых двух методов в нем используют поликристаллический образец, а не монокристалл, которой получить иногда чрезвычайно трудно.

8.3.2. Дифракция на кристалле (метод порошка). Дифракция является следствием интерференции вторичных волн, возникающих в результате когерентного рассеяния. Ввиду того, что длины волн рентгеновских лучей соизмеримы с межатомными расстояниями кристалла, при прохождении рентгеновских лучей через вещество возникает дифракционная картина.

Явление дифракции можно рассматривать с точки зрения отражения рентгеновских лучей от идеализированных атомных плоскостей кристалла (рис. 8.8).

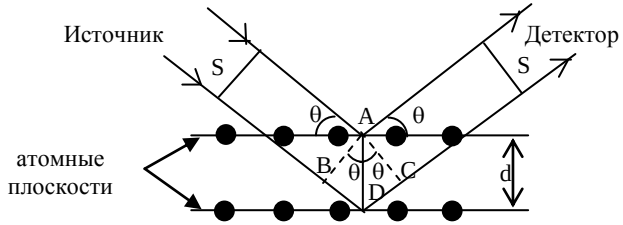


Рис. 8.8. Дифракция на кристалле

На рис. 8.8: θ — угол, при котором лучи «отражаются» от семейства плоскостей; S_0 — пучок монохроматических (с определенной длиной волны) рентгеновских лучей направленных на атомные плоскости; S_1 — пучок отраженных дифрагированных лучей.

По законам интерференции дифракция для отраженного пучка S_1 возможна в случае, если разность хода (Δ) лучей пучка S_1 и S_0 равна целому числу длин волн: $\Delta = n \cdot \lambda$, где n — порядок отражения, равный 1, 2, 3, … .

Разность хода Δ = BD+DC, т.к. BD=DC (см. рис. 8.8), то Δ = 2·BD. Из прямоугольного треугольника ABD находим BD =AD·sinθ = d·sinθ, следовательно

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \text{ — уравнение Вульфа–Брэгга .} \qquad (8.1)$$

Уравнение Вульфа – Брэгга — основное уравнение рентгенофазового анализа. Данное уравнение выражает связь между длиной волны рентгеновского излучения, межплоскостным расстоянием и дифракционным направлением, которое задается углом θ.

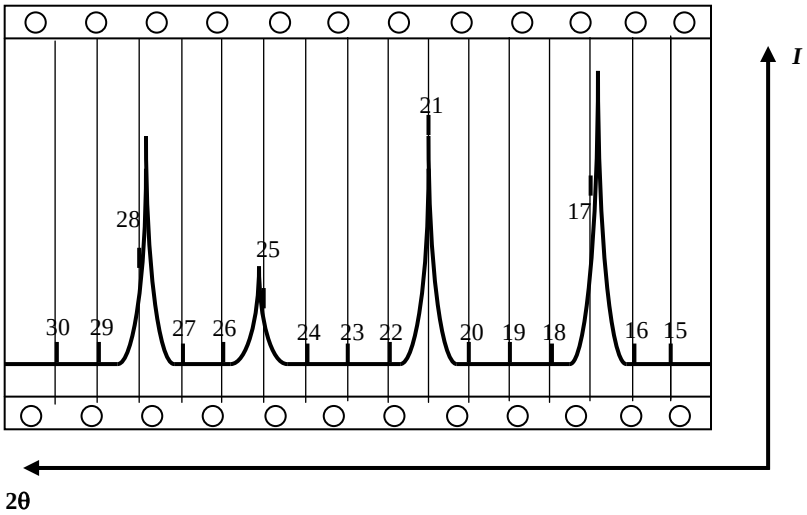


Рис. 8.9. Рентгенограмма поликристаллического образца

В настоящее время регистрация дифракционной картины от поликристаллов (порошков) производится с помощью автоматических дифрактометров. Пример получаемой при этом рентгенограммы приведен на рис. 8.9 и 8.10.

Горизонтальная ось (параллельно перфорации ленты) соответствует дифракционному углу 2θ°. Каждому целому значению углов отвечают вертикальные штрихи, оставляемые пером самописца через равные промежутки (в нашем примере — через 10 мм). Значение угла увеличивается справа налево. Удвоение угла дифракции (2θ) связано с тем, что детектору необходимо радиально перемещаться вдвое быстрее, чем кристаллу (образцу) относительно стационарно установленной рентгеновской трубки, чтобы зафиксировать пучок S_1. Вертикальная ось соответствует интенсивности максимумов дифракции, в качестве которой принимают высоту дифракционного «пика» (см. рис. 8.9).

Пример полностью записанной на современном японском дифрактометре рентгенограммы соединения $KTaWO_6 \cdot H_2O$, имеющего кубическую сингонию, представлен на рис. 8.10.

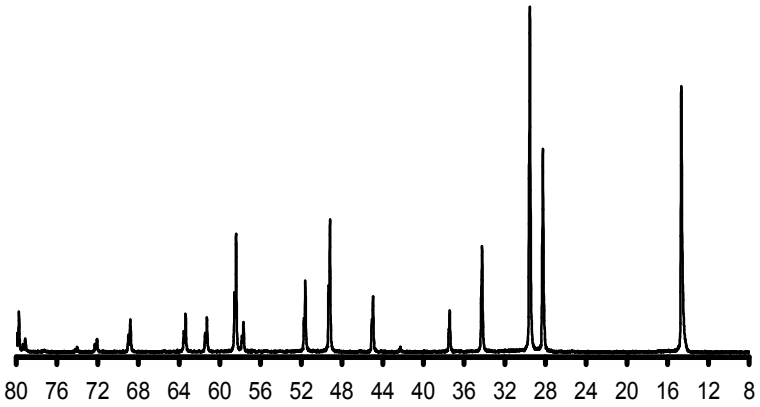


Рис. 8.10. Рентгенограмма $KTaWO_6 \cdot H_2O$

8.3.3. Индексы Миллера (hkl). Ориентация атомных плоскостей в трехмерном пространстве, от которых возможно получить «отражение» рентгеновских лучей, однозначно определяется кристаллографическими индексами плоскости – индексами Миллера (hkl). Под кристаллографическими индексами понимают три целых числа hkl, равных числу частей, на которые делятся ребра элементарной ячейки **a, b** и **c** с данным семейством плоскостей. Индексы записываются в круглых скобках (рис. 8.11).

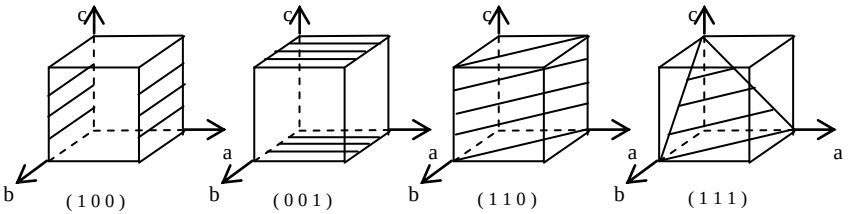


Рис. 8.11. Индексы Миллера некоторых плоскостей кубической решетки

Между индексами (hkl), величиной d_{hkl} и периодами решетки **a, b, c** существует математическая зависимость. Для каждой сингонии эта зависимость может быть представлена своим уравнением:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$ (кубическая ячейка);

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$ (тетрагональная ячейка);

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$ (ромбическая ячейка);

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4(h^2 + h \cdot k + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$ (гексагональная ячейка);

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \cdot \sin^2 \alpha + 2(h \cdot k + k \cdot l + l \cdot h) \cdot (\cos^2 \alpha - \cos\alpha)}{a^2 (1 - 3\cos^2 \alpha + 2\cos^3 \alpha)}$$

(тригональная ячейка);

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left[\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2 \cdot h \cdot l \cdot \cos\beta}{a \cdot c} \right) \cdot \frac{1}{\sin^2 \beta} \right] + \frac{k^2}{b^2}$$ (моноклинная ячейка);

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{A}{B}$$, (триклинная ячейка) ,

где $B = 1 + 2 \cdot \cos\alpha \cdot \cos\beta \cdot \cos\gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma$,

$$A = \frac{h^2 \cdot \sin^2 \alpha}{a^2} + \frac{k^2 \cdot \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2 \cdot \sin^2 \gamma}{c^2} + \frac{2 \cdot h \cdot k \cdot (\cos\alpha \cdot \cos\beta - \cos\gamma)}{a \cdot b} +$$

$$+ \frac{2 \cdot k \cdot l \cdot (\cos\beta \cdot \cos\gamma - \cos\alpha)}{b \cdot c} + \frac{2 \cdot h \cdot l \cdot (\cos\gamma \cdot \cos\alpha - \cos\beta)}{a \cdot c} .$$

8.3.4. Законы погасания. В любом физическом методе исследования существуют правила отбора, которые в рентгенографии называются законами погасания. Согласно этим законам для каждого типа ячейки существует свой определенный набор плоскостей с индексами Миллера (hkl), от которых возможно «отражение» рентгеновских лучей с ненуле-

вой интенсивностью. Во многом это зависит от вида центрирования решеток Бравэ:

1. Решетка типа P – h, k, l – любые значения.
2. Решетка типа A – сумма (k+l) = 2n, т.е. четное число;
   решетка типа B – сумма (h+l) = 2n;
   решетка типа C – сумма (h+k) = 2n.
3. Решетка типа I – сумма (h+k+l) = 2n.
4. Решетка типа F – суммы (h+k) = 2n, (k+l) = 2n, (h+l) = 2n.

8.3.5. Определение числа формульных единиц в элементарной ячейке соединения. Химическую формулу кристаллического соединения можно задать соотношением количества атомов в структуре используя целочисленные коэффициенты. Например, NaCl (1:1), , CaF_2 (1:2) и т.д. С учетом этого число формульных единиц (**Z**) показывает, на сколько надо умножить стехиометрические коэффициенты в формуле, чтобы определить количество атомов того или иного элемента, приходящихся на одну элементарную ячейку. Кратность позиции зависит от количества элементарных ячеек-соседей, которым одновременно принадлежит данный атом в бесконечной кристаллической решетке. В качестве примера на рис. 8.12 приведена элементарная ячейка NaCl. Как видно из рисунка, атомы натрия занимают 8 позиций с кратностью $1/8$ и 6 позиций с кратностью $1/2$, следовательно для атомов натрия $Z = 8\cdot 1/8 + 6\cdot 1/2 = 4$; атомы хлора занимают 12 позиций с кратностью $1/4$ и 1 позицию с кратностью 1, следовательно для атомов хлора $Z = 12\cdot 1/4 + 1\cdot 1 = 4$. Таким образом, число формульных единиц в элементарной ячейки хлорида натрия равно четырем.

Определив параметры элементарной ячейки, можно с помощью уравнения (8.2) определить число формульных единиц:

$$Z = \frac{\rho \cdot V \cdot N_A}{M} \text{ (в системе СИ) или } Z = \frac{\rho \cdot V}{M \cdot 1.66}, \qquad (8.2)$$

где ρ — плотность вещества (г/см^3), V — объем элементарной ячейки (Å^3), M — молярная масса вещества (г/моль),

коэффициент $\frac{1}{1.66} = \frac{10^3 \cdot 10^{-30} \cdot 6.02 \cdot 10^{23}}{10^{-3}}$.

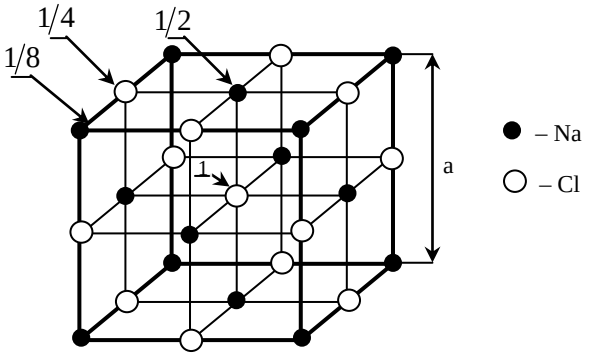


Рис. 8.12. Элементарная ячейка структуры хлорида натрия (над стрелками указана кратность позиций)

Плотность вещества определяют экспериментально или берут из справочника. Объем, в частности, кубической элементарной ячейки $V = a^3$. Полученное при расчете значение Z округляют до целого числа. Близость к целому числу является дополнительным критерием правильности расчета периодов элементарной ячейки.

8.4. Расшифровка рентгенограмм (метод порошка)

В процессе расшифровки рентгенограмм можно выделить шесть основных этапов:

a) первичная обработка рентгенограммы;
b) идентификация вещества;
c) определение сингонии кристалла и индицирование рентгенограммы;
d) расчет и уточнение параметров элементарной ячейки;
e) проверка правильности расчетов;
f) определение типа решетки Бравэ.

В общем случае метод позволяет определить сингонию кристаллической решетки соединения и параметры его элементарной ячейки. Кроме того, возможна постановка специальных задач: определение типа ячейки Бравэ, числа формульных единиц в элементарной ячейке, размеров

кристаллитов и т. д. Однако успех решения как общих, так и специальных задач весьма существенно зависит от того, к какой сингонии принадлежат кристаллы и насколько много нам уже известно об их строении. При изучении строения наиболее простыми и однозначными являются случаи кристаллических веществ, принадлежащих к кубической сингонии, поэтому они выбраны нами в дальнейшем в качестве примера. Приемы, особенности расшифровки рентгенограмм кристаллов средних и низших сингоний детально описаны в монографии [1].

8.4.1. Первичная обработка рентгенограммы. Запись рентгенограмм проводиться на автоматическом дифрактометре ДРОН (дифрактометр рентгеновский общего назначения) (см. рис. 8.9).

Для точного (±0.05˚) определения положения максимума дифракции необходимо приложить метрическую линейку к рентгенограмме, как показано на рис. 8.13, и измерить расстояние от вершины пика до ближайшей справа вертикальной линии координатной сетки, с которой совпадает штрих отметчика углов. Полученное расстояние, выраженное в миллиметрах, соответствует десятым и сотым долям в значении дифракционного угла. В примере на рис. 8.13a $2\theta=16.85^{\circ}$.

В методе порошка в качестве интенсивности максимумов дифракции принимают их высоту (на рис. 8.13b). Для ее определения необходимо измерить расстояние от линии, соединяющей начало и окончание пика (линия фона), до его вершины. Измерения достаточно проводить с точностью ±5 мм.

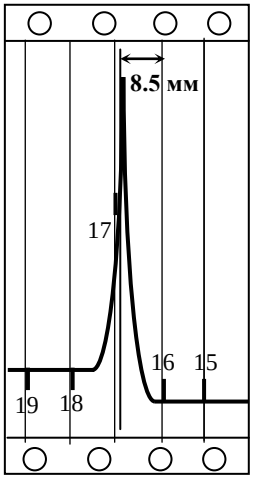
Полученные значения углов дифракционных максимумов ($2\theta^{\circ}$) и их высоты (в сантиметрах) следует свести в таблицу (колонки 2 и 4), подобную табл. 8.3, где приведены результаты примера рентгенограммы хлорида натрия.

Каждый из таких дифракционных максимумов соответствует отражению от того или иного семейства узловых плоскостей, характеризуемых своим набором индексов Миллера (hkl) и межслоевым расстоянием (d) (см. уравнение для кубической ячейки). Положение максимума на рентгенограмме (значение угла $2\theta^{\circ}$) и значение межслоевого расстояния ($d_{эксп}$) задается формулой Вульфа – Брэгга (см. уравнение 8.1 и в нашем случае порядок отражения n=1) (колонка 3). Например, $2\theta = 31.90^{\circ}$, тогда $d_{эксп} = \dfrac{1.7908}{2 \cdot \sin\frac{31,90}{2}} = 3.258\text{Å}$.

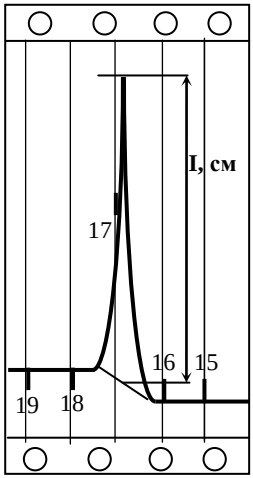
Таблица 8.3

Результаты обработки и индицирования рентгенограммы NaCl (CoK_α)

№ п/п	2θ°	$d_{эксп}$, Å	*I*, см	I/I_0, %	$h^2+k^2+l^2$ Q^2	h k l	a_i, Å	$d_{расч}$, Å	Δd, Å
1	31.90	3.258	3.0	6	3	1 1 1	5.644	3.257	0.001
2	36.95	2.826	50.0	100	4	2 0 0	5.651	2.825	0.001
3	53.30	1.996	23.0	46	8	2 2 0	5.646	1.992	0.004
4	63.50	1.702	1.0	2	11	3 1 1	5.644	1.701	0.001
5	66.70	1.629	7.0	14	12	2 2 2	5.642	1.629	0.000
6	78.75	1.411	5.5	11	16	4 0 0	5.646	1.410	0.001
7	90.85	1.257	5.0	10	20	4 2 0	5.622	1.261	0.004



a



b

Рис. 8.13. Методы определения значения угла (a) и интенсивности (b) дифракционного максимума

Следующий этап — расчет интенсивности дифракционных максимумов (колонка 5, табл. 8.3). Для этого высоту самого интенсивного рефлекса принимают за 100%, высоты всех остальных (в %) рассчитывают методом пропорции. Например, если высота первого максимума — 3 см, а высота наибольшего — 50см (см. таблица 8.3), тогда $I/I_0 = 3 \cdot \frac{100}{50} = 6\%$. Максимумы отражения с интенсивностью менее 1% можно считать фоном и не учитывать.

8.4.2. Идентификация веществ. Идентификация кристаллических веществ с помощью метода рентгенографии основана на том, что индивидуальность кристаллической структуры соединения обусловливает индивидуальный вид его рентгенограммы. Определенное число дифракционных максимумов отражения и их фиксированное положение на рентгенограмме соответствует набору межплоскостных расстояний. Этот набор является физической характеристикой кристаллического вещества. Интенсивность дифракционных максимумов зависит от многих характеристик поликристаллического образца (текстура и т.п.) и является вторичным. Практически нет соединений, рентгенограммы которых совпадали бы полностью. Наиболее часто приходиться решать следующие задачи:

а) определение вида фазы (более общая и сложная задача);
б) выяснение соответствия ожидаемой фазы с наблюдаемой на рентгенограмме.

В настоящее время подобные задачи, как правило, решают с помощью картотеки рентгенограмм JCPDS, составленной и постоянно пополняемой Международным центром дифракционных данных. В большинстве современных лабораторий имеется компьютерный вариант данной картотеки PDF (Powder Diffraction File), снабженной возможностью автоматического поиска.

8.4.3. Индицирование рентгенограммы кристалла кубической сингонии. Индицирование рентгенограммы — это процедура присвоения индексов Миллера (hkl) дифракционным максимумам, возникающим при «отражении» рентгеновского излучения от определенных плоскостей в кристаллической структуре. В зависимости от того, сколь

велик объем информации о структуре исследуемого вещества, можно выделить несколько приемов индицирования.

Наименее определенным является случай, когда о структуре кристалла нет никакой информации. Рассмотрим последовательность действий в этой ситуации. Вначале «проверяем» кристалл на принадлежность к высшей по симметрии сингонии — кубической, поскольку ячейка Бравэ содержит только один геометрический параметр **a** из шести (**a**, **b**, **c**, **α**, **β**, **γ**). Наиболее простым является графический способ, хотя данную операцию можно провести аналитически. Суть графического способа понятна при анализе следующего уравнения: $a = d \cdot \sqrt{h^2 + l^2 + k^2}$. Исходя из нее, для каждого семейства плоскостей, характеризуемых своим набором (hkl), можно построить график зависимости между периодом решетки (a) и межплоскостным расстоянием (d). Это уравнение прямой вида **a** = **d**·**Q**, где $Q = \sqrt{h^2 + l^2 + k^2}$. Для построения необходимого графика, используя все возможные сочетания (hkl) (табл. 8.4), наносят на координатную плоскость все соответствующие тем или иным наборам (hkl) прямые, как показано на рис. 8.14.

Далее, для решения задачи берут полоску бумаги (рис. 8.14) и на ее верхнем крае отмечают черточками в масштабе оси абсцисс общего графика a = d·Q значения межплоскостных расстояний. Затем полоску совмещают с осью абсцисс и медленно перемещают вверх, следя за параллельностью смещения и совпадением ноля полоски с осью ординат (рис. 8.14). Если кристалл принадлежит к кубической сингонии, то при некотором положении полоски, когда ее верхний край будет на уровне периода решетки кристалла, произойдет совмещение всех меток с теми или иными линиями графика. Если этого не произошло в интервале значений периода (a) от 1 до 30Å, значит кристалл принадлежит более низкой сингонии или на одной из стадий была совершена ошибка. Так, в случае рентгенограммы NaCl полное совмещение меток и линий графика наблюдается при значении a≈5.6Å.

После того, как вы добились совмещения, необходимо записать в табл. 8.3 (колонка 6) значения $Q^2=h^2+k^2+l^2$, отвечающие совпадающим меткам и линиям графика. Раскрыть значения Q^2 до значений (hkl) можно по табл. 8.5. На этом индицирование считается завершенным.

Другим способом индицирования является метод структурной аналогии. Для его реализации необходимо подобрать вещество, рентгенограм-

ма которого была бы, во-первых — проиндицирована ранее, во-вторых — качественно подобна рентгенограмме исследуемого соединения.

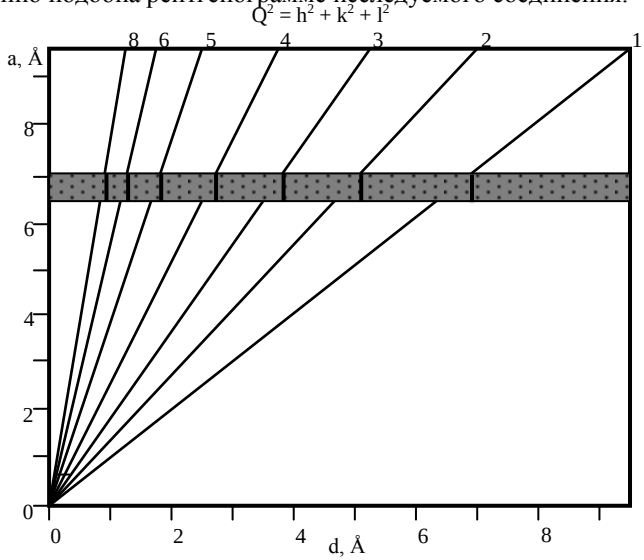


Рис. 8.14. График для индицирования рентгенограмм кристаллов кубической сингонии

Таблица 8.5

Индексы Миллера и их сочетания, входящие в квадратичные формы кубической сингонии

hkl	$h^2+k^2+l^2$	Q	I	F	hkl	$h^2+k^2+l^2$	Q	I	F
100	1	1			400	16	4	●	●
110	2	1.414	●		410, 322	17	4.123		
111	3	1.732		●	411, 330	18	4.243	●	
200	4	2	●	●	331	19	4.359		●
210	5	2.236			420	20	4.472	●	●
211	6	2.449	●		421	21	4.583		
220	8	2.828	●	●	332	22	4.690	●	
300, 221	9	3			422	24	4.899	●	●
310	10	3.162	●		500, 430	25	5		
311	11	3.317		●	510, 431	26	5.099	●	
222	12	3.464	●	●	511, 333	27	5.196		●

320	13	3.606			520, 432	29	5.385		
321	14	3.742	•		521	30	5.477	•	

8.4.4. Уточнение периодов элементарной ячейки. Близкое к истинному значению периода элементарной ячейки можно рассчитать как среднее арифметическое по всем рефлексам:

$$\overline{a} = \frac{\sum_{i=1}^{n} a_i}{n},$$

a_i — значение периода, рассчитанное по некоторому рефлексу, n — количество рефлексов, взятых для уточнения.

Стандартное отклонение среднего арифметического:

$$S = \sqrt{\frac{\sum(\overline{a} - a_i)^2}{n(n-1)}}.$$

Для доверительной вероятности P=0.95 и числа степеней свободы f = n – 1 определяем по табл. 8.6 коэффициент Стьюдента ($t_{P,f}$), тогда $a = (\overline{a} \pm \Delta a)$, где $\Delta a = t_{P,f} \cdot S$. Например, расчет по полученной рентгенограмме NaCl дает $a = (5.642 \pm 0.008)$ Å, (n = 7, P = 0.95).

Таблица 8.6

Коэффициенты распределения Стьюдента (P = 0.95)

f	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$t_{0.95}$	12.71	4.30	3.18	2.78	2.57	2.45	2.37	2.31	2.26	2.23

8.4.5. Проверка правильности индицирования рентгенограммы и расчета элементарной ячейки соединения. Для проверки правильности индицирования рентгенограммы необходимо рассчитать значения межплоскостных расстояний, используя полученный в предыдущем разделе результат $a = (\overline{a} \pm \Delta a)$ и соответствующие значения (hkl). Расчет проводиться по уже известной формуле $d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$; результаты расчета заносятся в общую таблицу (табл. 8.3, колонка 9). Кри-

терием качества индицирования и расчета a является степень совпадения экспериментальных и вычисленных значений межплоскостных расстояний ($d_{эксп}$, $d_{расч}$). Если d выражены в Å, то результат индицирования можно считать удовлетворительным при $\Delta d = \left| d_{эксп} - d_{расч} \right| \le 0.005 Å$ (табл. 8.3, колонка 10).

Кроме того, в случае правильного определения параметров ячейки число формульных единиц (см. уравнение 8.2) будет близко к целому значению. В нашем примере: ρ(NaCl) = 2.165 г/см^3 (значение взято из справочника химика),

V = 179.6 Å^3, M = 58.44 г/моль, тогда Z = 4 (по расчету – 4.008).

В ряде случаев возникает задача рассчитать рентгеновскую плотность ($\rho_{рентг}$). Для этого берут целое значение Z и обратно по той же формуле вычисляют ρ. Именно такую плотность имело бы вещество, если бы его кристаллы были совершенными — без дефектов.

8.4.6. Определение типа решетки Бравэ. Кристаллы с кубической сингонией могут иметь примитивную, гранецентрированную и объемоцентрированную элементарную ячейку. Для определения типа ячейки Бравэ исследуемого кристалла необходимо проанализировать полученные при индицировании значения (hkl) (табл. 8.3, колонка 7) всех рефлексов на предмет наличия систематических погасаний (см. раздел Законы погасания). Кроме того, данную операцию можно сделать с помощью табл. 8.5, где значками (•) отмечены сочетания индексов Миллера (hkl), присущие кристаллам того или иного типа.

Так, например, из табл. 8.3 и 8.5 видно, что на рентгенограммах NaCl проявлены только те рефлексы, которые отвечают законам погасания гранецентрированной ячейки (F).

Задачи по теме «Рентгенография»

1. В кристалле кубической сингонии можно выделить огромное количество наборов плоскостей со своими hkl и, соответственно, величин d. Какие ограничения по величинам межплоскостных расстояний (d) «сверху» и «снизу» существуют в реальном эксперименте, которые делают конечным набор d?

2. Рентгенограммы двух поликристаллических веществ с кубической структурой содержат разное количество пиков, поскольку вещество А имеет элементарную ячейку типа P, а вещество В ячейку типа I. Для какого из веществ в рентгенограмме меньше пиков?

3. Какая из двух величин одного и того же вещества больше — рентгенографическая плотность или его физическая (пикнометрическая) плотность? Как эти величины определяются и в чем причина их различия?

4. Каким образом можно определить фазовый состав поликристаллического образца, представляющего механическую смесь трех известных веществ? Приведите алгоритм решения такой задачи.

5. Чем отличается фазовый состав от элементного состава? Можно ли определить элементный состав образца, если он представляет собой индивидуальную фазу, и как это сделать?

6. От каких факторов зависит интенсивность пика в рентгенограмме?

7. Рассчитайте разницу в углах 2θ для α_1- и α_2-отражений от одной системы плоскостей, полученных на Cu-излучении ($\lambda\alpha_1$ = 1.54051 Å, $\lambda\alpha_2$ = 1.54433 Å), если для α_1-рефлекса угол 2θ = 80º.

8. Рассчитайте разницу в углах 2θ для α_1- и α_2-отражений от одной системы плоскостей, полученных на Fe-излучении ($\lambda\alpha_1$ = 1.93597 Å, $\lambda\alpha_2$ = 1.93991 Å), если для α_1-рефлекса угол 2θ = 90º.

9. Рассчитайте величины межплоскостных расстояний *d* и углов 2θ для 111 и 200 отражений, полученных на порошковой рентгенограмме кубического кристалла с параметром a=5.0 Å при съемке на CuK_α-излучении (λ = 1.5418 Å).

10. Рассчитайте величины межплоскостных расстояний *d* и углов 2θ для 222 и 400 отражений, полученных на порошковой рентгенограмме кубического кристалла с параметром a=6.0 Å при съемке на CuK_α-излучении (λ = 1.5418 Å).

11. Рентгенограмма бронзы состава $Na_{0.8}WO_3$ (кубическая сингония), полученная на CuK_α-излучении (λ = 1.5418 Å), содержит рефлексы на следующих углах 2θ: 23.20; 31.04; 40.76; 47.42; 53.42; 59.00º. Проин-

дицируйте эти рефлексы и рассчитайте параметр (а) и объем (V) элементарной ячейки.

12. Рентгенограмма магнетита Fe_3O_4 (кубическая сингония), полученная на FeK_α-излучении (λ = 1.9373 Å), содержит рефлексы на следующих углах 2θ: 23.05; 38.08; 44.98; 47.10; 54.95; 68.81º. Проиндицируйте эти рефлексы и рассчитайте параметр (а) и объем (V) элементарной ячейки.

13. Рентгенограмма периклаза MgO (кубическая сингония), полученная на CuK_α-излучении (λ = 1.5418 Å), содержит рефлексы на следующих углах 2θ: 36.89; 42.85; 62.21; 74.58; 78.51º. Проиндицируйте эти рефлексы и рассчитайте параметр (а) и объем (V) элементарной ячейки.

14. Рентгенограмма Mo (кубическая сингония), полученная на MoK_α-излучении (λ = 0.7107 Å), содержит рефлексы на следующих углах 2θ: 18.39; 26.12; 32.13; 37.27; 41.87; 46.08º. Проиндицируйте эти рефлексы и рассчитайте параметр (а) и объем (V) элементарной ячейки.

15. Рентгенограмма Mn_3Si (кубическая сингония), полученная на CuK_α-излучении (λ = 1.5418 Å), содержит рефлексы на следующих углах 2θ: 26.98; 31.25; 44.78; 53.06; 65.18; 82.56º. Проиндицируйте эти рефлексы и рассчитайте параметр (а) и объем (V) элементарной ячейки.

16. Параметр кубической ячейки US = 5.484 Å. На каких углах 2θ с использованием CuK_α-излучения (λ = 1.5418 Å) могут быть зарегистрированы следующие рефлексы: 111; 200; 220; 311; 222; 400; 331?

17. Параметр кубической ячейки PuS = 5.537 Å. На каких углах 2θ с использованием CuK_α-излучения (λ = 1.5418 Å) могут быть зарегистрированы следующие рефлексы: 111; 200; 220; 311; 222; 400; 331?

18. Параметры ромбической элементарной ячейки Ga: a = 4.523, b = 7.661, c = 4.524 Å. На каком угле 2θ будет рефлекс 280 при съемке на CuK_α-излучении (λ = 1.5418 Å)?

19. Параметры тетрагональной элементарной ячейки γ-UO_3: a = = 6.901, c = 19.975 Å. На каком угле 2θ будет рефлекс 105 при съемке на CuK_α-излучении (λ = 1.5418 Å)?

20. Параметры тетрагональной элементарной ячейки мочевины $CO(NH_2)_2$: a = 5.662, c = 4.716 Å. На каком угле 2θ будет рефлекс 201 при съемке на CuK_α – излучении (λ = 1.5418 Å)?

21. Рентгенограмма ромбического Li_2PdO_2 содержит следующие отражения: 002 d = 4.68 Å; 101 d = 3.47 Å; 112 d = 2.084 Å. Рассчитайте параметры элементарной ячейки, найдите число формульных единиц, если плотность этого соединения 4.87 г/см^3.

22. Первые шесть отражений на рентгенограмме кубического галогенида щелочного металла характеризуются величинами межплоскостных расстояний 4.08; 3.53; 2.50; 2.13; 2.04 и 1.77 Å. Проиндицируйте эти отражения, найдите параметр элементарной ячейки, определите формулу этого соединения и число формульных единиц, если плотность этого соединения 3.126 г/см^3.

23. Определите тип элементарной ячейки кристаллических веществ с кубической сингонией, рентгенограммы которых содержат следующие отражения:

а) 110, 200, 103, 202, 211
б) 111, 200, 113, 220, 222
в) 100, 110, 111, 200, 210
г) 001, 110, 200, 111, 201.

24. Галогенид аммония NH_4X при 298K характеризуется структурой типа CsCl с параметром ячейки a = 4.059 Å. При 411K наблюдается фазовый переход в структурный тип NaCl с параметром ячейки a = = 6.867 Å. Определите это вещество, если плотность низкотемпературной модификации равна 2.431 г/см^3.

25. Рассчитайте параметр и объем элементарной ячейки, проведите индицирование приведенной на рис. 8.15 штрих-рентгенограммы, записанной с использованием CoK_α-излучения (λ = 1.7902 Å), определите тип решетки Бравэ и число формульных единиц для соединения NaCl, имеющего кубическую сингонию.

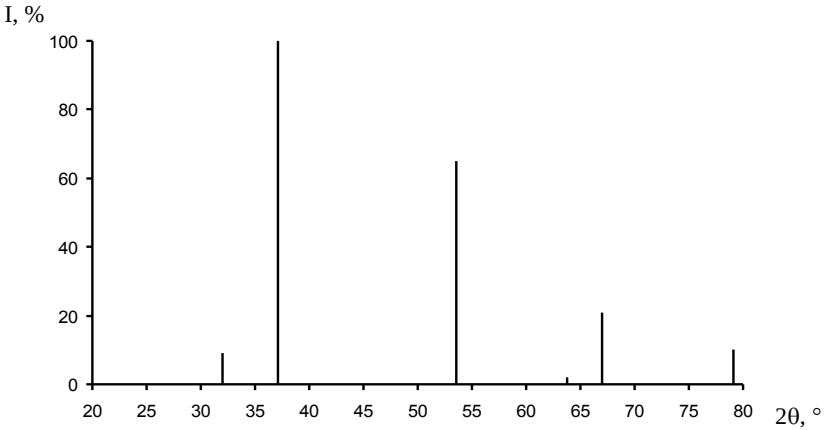
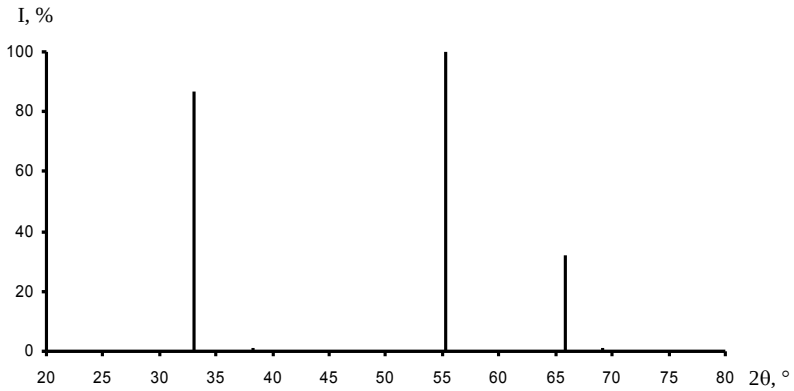


Рис. 8.15. Штрих-рентгенограмма NaCl

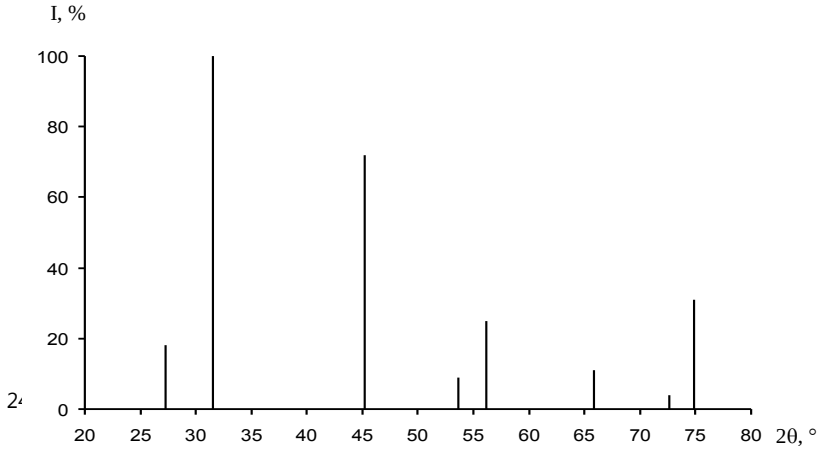
26. Рассчитайте параметр и объем элементарной ячейки, проведите



индицирование приведенной на рис. 8.16 штрих-рентгенограммы, записанной с использованием CoK_α-излучения (λ = 1.7902 Å), определите тип решетки Бравэ и число формульных единиц для соединения CaF_2, имеющего кубическую сингонию.

Рис. 8.16. Штрих-рентгенограмма CaF_2

27. Рассчитайте параметр и объем элементарной ячейки, проведите индицирование приведенной на рис. 8.17 штрих-рентгенограммы, записанной с использованием CoK_α-излучения (λ = 1.7902 Å), определите тип решетки Бравэ и число формульных единиц для соединения KBr,



имеющего кубическую сингонию.

Рис. 8.17. Штрих-рентгенограмма KBr

28. Рассчитайте параметр и объем элементарной ячейки, проведите индицирование приведенной на рис. 8.18 штрих-рентгенограммы, записанной с использованием CoK_α-излучения (λ = 1.7902 Å), определите тип решетки Бравэ и число формульных единиц для соединения MgO, имеющего кубическую сингонию.

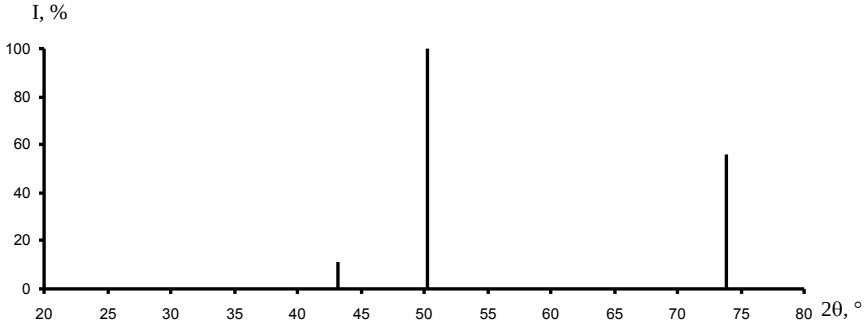


Рис. 8.18. Штрих-рентгенограмма MgO

29. Рассчитайте параметр и объем элементарной ячейки, проведите индицирование приведенной на рис. 8.19 штрих-рентгенограммы, записанной с использованием CoK_α-излучения (λ = 1.7902 Å), определите тип решетки Бравэ и число формульных единиц для соединения KI, имеющего кубическую сингонию.

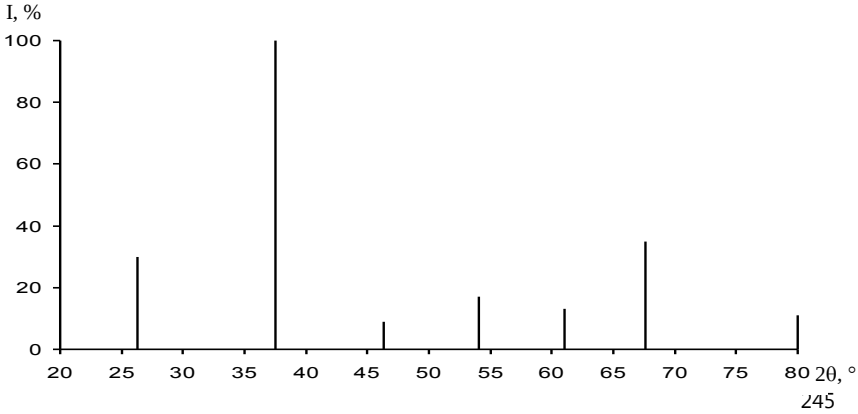


Рис. 8.19. Штрих-рентгенограмма KI

30. Рассчитайте параметр и объем элементарной ячейки, проведите индицирование приведенной на рис. 8.20 штрих-рентгенограммы, записанной с использованием CoK_α-излучения (λ = 1.7902 Å), определите тип решетки Бравэ и число формульных единиц для соединения Al, имеющего кубическую сингонию.

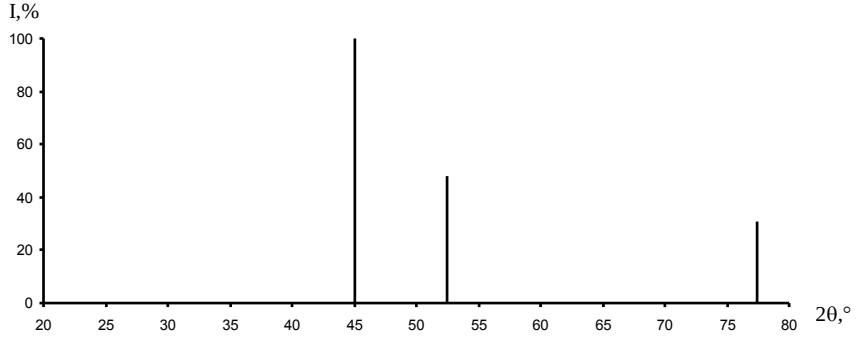


Рис. 8.20. Штрих-рентгенограмма Al

31. Рассчитайте параметр и объем элементарной ячейки, проведите индицирование приведенной на рис. 8.21 штрих-рентгенограммы, записанной с использованием CoK_α– излучении (λ=1.7902Å), определите тип решетки Бравэ и число формульных единиц для соединения Cu_2O, имеющего кубическую сингонию.

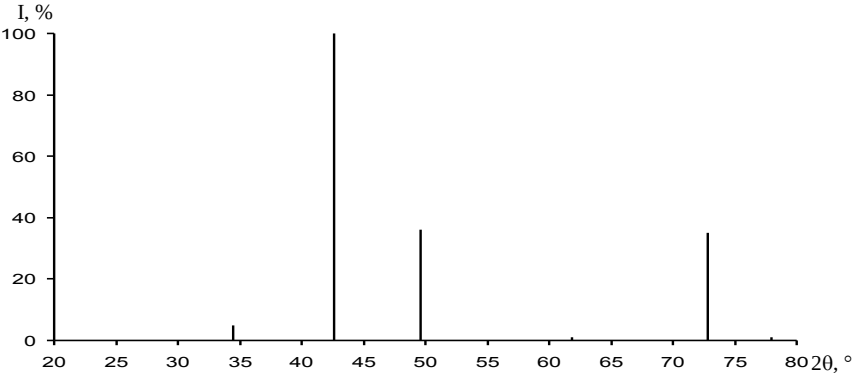


Рис. 8.21. Штрих-рентгенограмма Cu_2O

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Азаров Л., Бургер М. Метод порошка в рентгенографии. — М.: Изд. Иностранной литературы, 1961. — 364 с.

2. Рентгенография. Спецпрактикум / Под ред. А.А. Кацнельсона. — М.: Изд. МГУ, 1986. — 240 с.

3. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. — Киев: Изд. «Наукова Думка», 1974. — 992 с.

— ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ —

Глава I

1–5 см. описание метода

6. $1{,}66 \cdot 10^{-11}$ – моль · $л^{-1}$.

7. а) $N_1 = 1{,}251 \cdot 10^{14}$ б) $1{,}254 \cdot 10^{14}$
$N_2 = 1{,}249 \cdot 10^{14}$ $1{,}246 \cdot 10^{14}$

8. Провести расчет по уравнению: $N_1/N_2 = \exp(\Delta E/kT)$; а) 1,00135; б) 1,00525.

В случае б) сигнал будет больше, так как имеем большее различие в заселенностях уровней. Поэтому для «выравнивания заселенностей» поглощается большее количество квантов и интенсивность прошедшего через образец потока hν будет меньше, чем в случае а).

9. $g_{\perp}$ = 1,9931, $g_{\parallel}$ = 2, 0034. Анизотропия магнитных свойств в направлении ⊥ и || линии связи O–N–O, которая проявляется при различной ориентации молекулы.

10. g_x = 1,9920; g_y = 2,0022. Спин-орбитальное взаимодействие, которое определяется электронным строением конкретного типа радикалов.

11. g — фактор равен 1,999; дублет квинтетов, 1:4:6:4:1 1:4:6:4:1 .

12. $\Delta\nu(\text{ССР}) = 1{,}59 \cdot 10^7$ Гц; $\Delta\nu(\text{СРР}) = 1{,}59 \cdot 10^5$ Гц; $\sum \Delta\nu = 1.6 \cdot 10^7$ Гц.

13. 1.43 ГГц.

14. g = 2,0023; спектр представляет квартет 1:3:3:1.

15. 6 пиков одинаковой интенсивности. $CaCO_3$ диамагнитен.

16. Восемь пиков с одинаковой интенсивностью. Электронное строение катиона.

17. Дублет 1:1, триплет 1:2:1, нет сигнала, квартет 1:3:3:1; мультиплеты будут различаться константами СТВ.

18. 11 линий; 1:10:45:120:210:252:210:120:45:10:1; при постоянном коэффициенте усилении сигнала крайние два пика не проявятся из-за малой относительной интенсивности сигналов.

19. 8 пиков одинаковой интенсивности.

20. Дублет, 1:1; триплет, 1:2:1; три пика 1:1:1; пять пиков, 1:2:3:2:1; дублет триплетов 1:1:1 1:1:1.

21. 7 линий, 1:3:6:7:6:3:1; a_D= 0,69 мТ.

22. квартет, 1:3:3:1; семь пиков, 1:3:6:7:6:3:1; десять пиков, 1:3:6:10:12:12:10:6:3:1.

23. Триплет дублетов с соотношением интенсивностей 1:1:2:2:1:1.

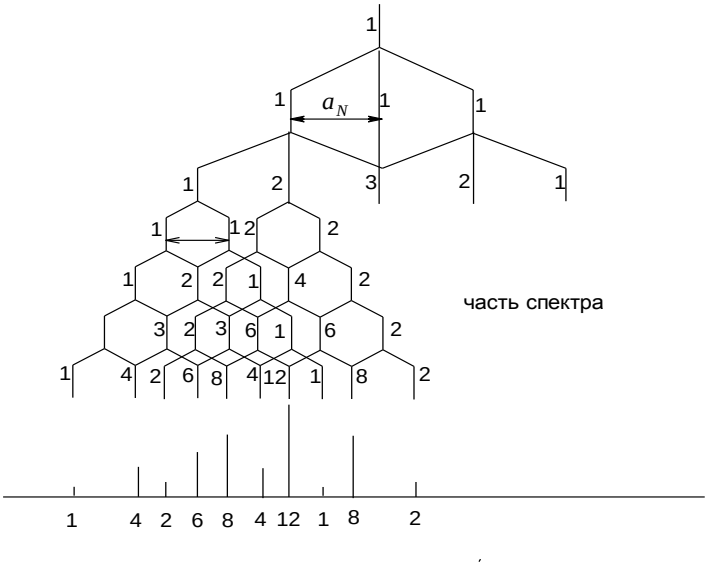
24. Двенадцать пиков с соотношением интенсивностей 1:2:3:1:6:3: :3:6:1:3:2:1

25. Триплет триплетов 1:2:1:1:2:1:1:2:1

26. Дублет квартетов; 1:3:3:1:1:3:3:1 .

27. а) квартет 1:3:3:1; б) триплет дублетов 1:1:2:2:1:1; в) дублет триплетов 1:2:1:1:2:1.

28. 25 пиков.



29. 18 пиков; 1:2:1:2:4:2:1:2:1:1:2:1:2:4:2:1:2:1.

30. 18 линий. Соотношение интенсивностей 1:2:1:2:4:2:1:1:2: :2:1:1:2:4:2:1:2:1.

31. а) 0,686 мТ, б) 2,55 мТ; 7 пиков; а) мультиплеты перекрываются, б) мультиплеты не перекрываются.

32. а) 15 линий 1:2:3:4:5:6:7:8:7:6:5:4:3:2:1.

33. В общей — электронной системе (плоская молекула) две группы эквивалентных протонов. 1-ая группа: 1, 2, 4, 5, 6, 7, 9, 10; 2-ая группа: 3, 8.

34. а) если все протоны эквивалентны, то получим секстет в сответствии с формулой N = (n + 1) с соотношением интенсивностей пиков (1:5:10:10:5:1); если протон у центрального атома (2) углерода не эквивалентен четырем протонам у атомов (1 и 3), то получим дублет (1:1) квинтетов (1:4:6:4:1) в соответствии с формулой $N = (n_1 + 1)(n_2 + 1)$ для случая $a_{H2} >> a_{H1} = a_{H3}$, т.е. 10 пиков. Если константы СТВ близки, то получим составной (из указанных мультиплетов) спектр.

б) Расчет дает: $a_{H1} = a_{H3} \approx 0{,}6$ мТ; $a_{H2} = 0$, поэтому имеем квинтет (1:4:6:4:1).

35. Величиной константы СТВ, поскольку не спаренный электрон в этих ион радикалах занимает различные МО (соотношение Мак – Коннела).

36. При малой концентрации вещества и T = const интенсивность любого пика данной молекулярной формы будет пропорциональна ее концентрации. Если имеется калибровочный график, то такие расчеты провести не сложно.

37. Для о-атомов углерода (0,053) , для м - атомов (0,172), для п – атомов (0,357). Для атома азота 0,193; 0,463 мТ.

38. Из теории

39. Форма (1) – триплет, 1:2:1, форма (11) — дублет дублетов, 1:1: :1:1. Суммарный спектр будет представлен 5 линиями с соотношением интенсивностей 2:1:2:1:2 (равное содержание формы 1 и 2). Положение линий определяется исходя из положения центра мультиплета (B_o, ν_o). Параметры процесса определяют: а) по интенсивности линий индивидуальных компонентов при наличии калибровки, б) по температурной зависимости константы равновесия.

40. Для случая б). Понизить температуру.

41. Пользуемся соотношением Мак – Коннела: $a_H = Q\, c_I^2$, где $c_i^{\,2}$ — вероятность нахождения неспаренного электрона на i - том атоме углерода, т.е. его электронная плотность. Константу Q = 2.25 мТ находим из данных по бензолу ($0{,}375 = Q \cdot 1/6$).

42. 21 пик, 1:4:6:4:3:8:12:8:5:12:18:12:5:8:12:8:3:4:6:4:1. Имеет место слияние линий из-за кратности констант СТВ.

43. Переход а → б за счет обменного взаимодействия при большой концентрации дифенилметана.

44. Уменьшение количества пиков в мультиплетах а → г связано с уменьшением количества расщепляющих протонов.

45. Расщепление на 4-х эквивалентных протонах 1:4:6:4:1.

46. Для толуола наблюдается квинтет, осложненный расщеплением линий на трех протонах метильной группы с малой константой СТС.

47. а) синглет с фиксированным положением радикала по отношению к вектору B; б) дублет связан с анизотропией g фактора, т.е. наличием g_{II} и $g_{\perp}$.

48. Наличие обменного взаимодействия неспаренного электрона при большой концентрации (а).

49. Структура спектра обусловлена взаимодействием неспаренного электрона с двумя группами двух и шести эквивалентных протонов (3×7=21 линия).

50. Девять пиков (1:4:10:16:19:16:10:4:1) обусловлены расщеплением неспаренного электрона на четырех эквивалентных атомах азота. Каждый из пиков представлен квинтетом из-за расщепления на 4-х эквивалентных протонах.

51. 24 пика с соотношением интенсивностей 1:4:6:4:4:1:24:6:16:24:4: :36:4:26:16:6:24:1:16:4:4:6:4:1.

52. Девять пиков с соотношением интенсивностей 1:8:28:56:70: :56:28:8:1.

53. Спектр дифенила представлен в виде нонета квинтетов (9×5).

Глава II

1, 2 См. описание метода.

3. 2,349 Тл; 5,167 Тл.

4. $h\nu = g\mu B$, индексы при g и μ должны соответствовать электронным (ЭПР) и ядерным (ЯМР) параметрам.

5. 42, 578 МГц; 6,536 МГц; 10,711 МГц; 3,072 МГц; 40,023 МГц .

6. ЯМР низкого разрешения: положение линии (g_I) → тип ядра; интенсивность линии → концентрация ядер; ширина линии → качество среды (процессы ССР и СРР); хим. сдвиг → электронное окружение

атомов. ЯМР высокого разрешения (кроме того): сверхтонкая структура τ (константа СТС) $\rightarrow$ ядерное спин-спиновое взаимодействие, строение молекул, функциональный анализ.

7. Абсолютный ХС показывает сдвиг резонансного сигнала за счет электронного окружения ядра. Измеряется в $\Delta\nu$ (ΔB), единицы частоты, или магнитной индукции. Относительный ХС показывает сдвиг резонансно сигнала образца по отношению к эталону за счет различного электронного окружения. Измеряется в $\Delta\nu/\nu_0$ ($\Delta B/B_0$) с коэффициентом 10^6, т.е. относительные единицы миллионные доли (м.д.).

8. Способность раздельного наблюдения двух соседних линий. Разрешающая способность спектрометра тем выше, чем выше его рабочая частота.

9. а) $N_1/N_2 \approx 1,0000086$; б) $N_1/N_2 \approx 1,000041$

10. ССР, СРР; в соответствии с соотношением неопределенности Гейзенберга ($\Delta E \cdot \tau = h/2\pi$).

11. Для ПМР используют многие вещества с эквивалентными протонами. Чаще других: тетраметилсилан, ацетон, бензол.

12. Кольцевые токи связаны с движением (циркуляцией) электронов в атомах и связях, которое вызвано действием сильного внешнего магнитного поля. Кольцевые токи индуцируют вторичные магнитные поля, их направление может уменьшать (экранирование), или усиливать (дезэкранирование) внешнее поле у резонирующего ядра. В бензоле и этилене возможны оба эффекта в зависимости от ориентации молекул.

13. Внутренний стандарт находится в растворе с исследуемым веществом; внешний стандарт изолирован от вещества и не взаимодействует с ним.

14. Более сильным экранированием протонов в ацетилене за счет кольцевых токов.

15. За счет более сильного дезэкранирования протонов, вызванного кольцевыми токами в молекулах бензола.

16. Протоны альдегидной группы (-СОН) имеют большой ХС, чем протоны метильной (-CH_3) группы из-за смешения электронной плотности в сторону кислорода, т.е. из-за малого их экранирования.

17. а) Синглет, дублет, нет сигнала, нет сигнала; нет сигнала; нет сигнала; нет сигнала; нет сигнала; б) нет сигнала, нет сигнала, синглет, дублет; нет сигнала, нет сигнала, нет сигнала, нет сигнала, в) нет сигнала, квинтет, нет сигнала, 9 пиков, нет сигнала, 11 пиков, синглет, нет сигнала.

18. Различным количеством электронов оболочки, которые экранируют ядро атомов фтора и углерода (9 и 6 соответственно).

19. Семь дублетов (1:1) с соотношением интенсивностей 1:2:3: :4:3:2:1.

20. Электроотрицательность атомов. Максимальная ЭО у F. Наименее экранированы ядра атомов фтора в молекулах, содержащих ЭО-атомы.

21. Да. ХС в Гц будет возрастать при увеличении рабочей частоты спектрометра (и В), а константа ССВ остается постоянной.

22. Дублет триплетов при $J_{PH} >> 2J_{PF}$.

23. Для H_3PO_3 имеем дублет при расщеплении сигнала на Н, непосредственно связанном с Р; для H_3PO_2 имеем триплет при расщеплении на 2-х эквивалентных Н.

24. При повышении температуры осуществляется свободное вращение CH_3-групп вокруг связи N–C и различие в цис- и транс- положениях протонов метильных групп пропадает.

25. Увеличение s- характера АО углерода, участвующей в связи, приводит к возрастанию спин-спинового взаимодействия.

26. $CHCl_2 – CHO$ ($CCl_2 = CH – OH$); $CHCl_2 – CH_2Cl$; $CH_3 – SH$; $C_2H_5 – C(O) – C_2H_5$.

27. CH_3-CHCl - COOH.

28. CH_3-CH_2-O-CH_2-COOH.

29. CH_3-CH_2-O-C_6H_5.

30. CH_3-O-CH_2-CF_3.

31. CH_3-CH_2-O-C_6H_4-NH_2.

32. Синглет (3,5 м.д.), синглет (3,8 м.д.), синглет (7,3 м.д.) , 2:3:5; синглет (4,0 м.д.), синглет (7,4 м.д.), 1:5; синглет (4,3 м.д.), синглет (4,0 м.д.), синглет (7,2 м.д.), 2:1:5; триплет (0,8 м.д.), мультиплет (1,0 м.д.), триплет (3,4 м.д.), синглет (4,0 м.д.), 3:2:2:1; квинтет (2,0 м.д.), триплет (3,4 м.д.), 1:2; триплет (1,1 м.д.), квадруплет (1,8 м.д.), синглет (2,2 м.д.), 3:2:2.

33. а) $CH_3 – S – CH_2 – CH_3$; б) $(CH_3)_2CHI$; в) $(CH_2)_6$ — циклогексан, или тетраметил-этилен; г) $(CH_3)_4$ — тетраметил-метан; д) $C_2H_5O – (CO) – (CO)$-OC_2H_5.

34. $CH_3 – C_6H_4 – CH_3$.

35. Для $(CH_3)_2 CH – NO_2$ мультиплет и дублет с соотношением интенсивностей 1:6; для $CH_3CH_2CH_2NO_2$ триплет, мультиплет, триплет, 3:2:2.

36. $CH_3–CH_2–CHCl_2$ (3:2:1); $CH_2Cl–CH_2–CH_2Cl$ (1:2); $CH_2Cl–CHCl–CH_3$ (3:1:2); $CH_3–CCl_2–CH_3$ (6).

37. $(CH_3)_3\ Si – O – C\ (CH_3)_3$.

38. CHX – CHX, или $CH_2 – CX_2$ по 50%.

39. $(CH_3)(CH_3O) > C = N – CH_3$.

40. Спектр ПМР каждого из соединений представляет собой два синглета с соотношением интенсивностей соответственно 3:5; 3:2 и 1:3.

41. 75% (хлороформ); 12,5% (бензол); 6,25% (ТМС); 6,25% (циклогексан).

42. Тринитротолуол.

43. $CH_3 – CO – CH_2$ - C_6H_5; 200Гц (CH_3); 500 Гц (CH_2); 730 Гц (C_6H_5)

44. а) для F (триплет), для H (триплет); б) для Cl (квадруплет), для H (4 пика одинаковой интенсивности); в) для D (триплет), для H (мультиплет 1: 2: 3: 2: 1); г) для N (квадруплет), для H (три пика одинаковой интенсивности); д) для F (триплет), для H (триплет и квадруплет, возможно двойникование пиков квадруплета за счет расщепления на F).

45. (15 Т); различие в магнитных свойствах ядер

46. Синглеты по возрастанию хим. сдвига принадлежат группам CH_3, CH, C_6H_5.

47. Триплет и квартет принадлежит группам C_2H_5, а синглет группам CH_2.

48. $CH_3 – CH_2 – CHBr – COOH$.

49. $CH_3 – O – CH_2 – CN$.

50. $CH_2Cl – CH_2 – CH_2Cl$.

51. $CH_3 – CHCl – COOH$.

52. $CH_3 – CH_2 – O – CH_2 – COOH$.

53. $CH_3 – CH_2 – COO – CH_2 – COO – CH_2 – CH_3$.

54. $Cl – C_6H_4 – O – CH_2 – COOH$.

55. $NH_2 – C_6H_4 – O – CH_2 – CH_3$.

Глава III

1. Объект исследования предусматривает наличие двух твердых образцов: источника и поглотителя. Они должны содержать ядра одного и

того же изотопа в основном (источник) и возбужденном (поглотитель) состояниях, т.е. ядерные изомеры.

2. ^{57}Fe, ^{119}Sn, ^{121}Sb, ^{129}I, ^{125}Te, ^{197}Au .

3. Источник и поглотитель γ-излучения, устройство для их относительного аксиального перемещения с разными скоростями и детектор γ-излучения.

4. Зависимость интенсивности прошедшего γ-излучения (имп/с) от скорости перемещения источника по отношению к поглотителю (мм/с). $\Delta E = E_\gamma(v/c)$, где ΔЕ — разница энергетических уровней ядер, Eγ — энергия квантов источника, с — скорость света.

5. Структуру твердых тел в сочетании с другими ФМИ, степень окисления, симметрию распределения электронной плотности для электронов «внешней оболочки», заполнение АО.

6. Химический (изомерный) сдвиг, квадрупольное расщепление, магнитное расщепление. Ширина линии.

7. Временем жизни возбужденного состояния МБ-ядер, тепловым эффектом Доплера, скоростью диффузии. Понижением температуры.

8. $E_D = E_\gamma (2kT/Mc^2)^{1/2} \approx 1{,}6\ 10^{-2}$ эВ; $\Delta E \approx h/2\pi\cdot\tau = 4{,}96\ 10^{-8}$ эВ; $E_D/\Delta E \approx 3{,}2 \cdot 10^5$.

9. Для ЯГР $\Delta E/E \approx (h/2\pi\cdot\tau)/(E\gamma) \approx 3\ 10^{-13}$; для ЭПР $(h/2\pi\cdot\tau)/(h\nu) \approx$ $\approx 1{,}6\ 10^{-3}$.

10. Максимальный резонанс наблюдается при минимальной энергии отдачи, т.е. для твердых тел.

11. Только s-электроны создают электронную плотность на ядре; она возрастает в ряду 1s>2s>3s. Электроны на p, d, f — орбиталях экранируют (уменьшают) электронную плотность. Эффект экранирования уменьшается с возрастанием n (главного) и l (орбитального) квантовых чисел.

12. ХС определяется соотношением $\delta = к\ (\Delta R/R)\ \{\psi^2_S(o) - C\}$, поэтому если $R_{осн} > R_{возб}$ знак ХС меняется на обратный, в частности для ^{57}Fe, если $R_{осн} < R_{возб}$ знак ХС сохраняется, в частности для ^{119}Sn.

13. В соответствии с выражением для ХС (δ) $\delta = к\ (\Delta R/R)\ \{\psi^2_S(o) - C\}$ произойдет уменьшение отрицательного значения ХС, как и в случае перехода от $SnCl_4$ к SnI_4

14. Формальная валентность Sn (IV) предусматривает участие в ковалентной связи Sn – Г четырех электронов $5s^2\ 5p^2$. Полярность связи

Sn – Cl больше, чем Sn – I, поэтому во втором случае имеем большее значение $[\psi_S(0)]^2$, которое определяет величину ХС.

15. Прямая корреляция ХС и степени окисления. Она представлена в основном уравнении для ХС (задача13) в виде прямой зависимости $\delta = f\{\psi^2(o)\}$.

16. $E_D = E_\gamma (2kT/Mc^2)^{1/2} \approx 3 \cdot 10^5$ мм/с, т.е. $E_D / \Gamma_{1/2} \approx 1{,}6 \cdot 10^6$.

17. $\Gamma_{1/2} = 10^{-28}$Дж = $6{,}24 \cdot 10^{-10}$ эВ = 0,15 МГц; $\Gamma_{1/2}/E_p = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$. Острота резонанса, для ЭПР и ЯМР (близкие величины) значительно меньше, чем в ЯГР из-за большой энергии резонанса последнего: ~ $10^{10} – 10^8$ Гц для ЭПР и ЯМР и ~ 10^{18}Гц для ЯГР.

18. Уменьшение электроотрицательности анионов в представленном ряду ведет к возрастанию электронной плотности на ядре и, следовательно, ХС.

19. $\Gamma_{1/2}$ = 14,1 МГц; $\tau \approx 2 \cdot 10^{-8}$с.

20. Степень ионности связи, т.е. перенос электрона (по Горди) коррелирует с разностью электроотрицательностей Δ(ЭО). Для всех галоид производных Δ(ЭО) меньше, чем для эталона, кроме фтора, для которого Δ(ЭО) меньше.

21. 3,3 10^{-12} %.

22. $E_D = 1{,}4 \cdot 10^{-2}$ эВ ($2{,}9 \cdot 10^5$ мм/с) для ^{57}Fe; $E_D = 6{,}6 \cdot 10^{-2}$ эВ ($2{,}1 \cdot 10^5$ мм/с) для ^{107}Ag. Причина различия в массах атомов и энергиях излучения (E_γ).

23. Правило отбора: $m_I = 0; \pm 1$. Спектр состоит из 8 линий, соответствующих переходам: 3/2 →1/2 ($\Delta m_I = -1$); 1/2 →1/2 ($\Delta m_I = 0$); 5/2→3/2 ($\Delta m_I = -1$); 3/2→3/2 ($\Delta m_I = 0$); 1/2→3/2 ($\Delta m_I = 1$); 5/2→7/2 ($\Delta m_I = 1$); 5/2→5/2 ($\Delta m_I = 0$); 3/2→5/2 ($\Delta m_I = 1$).

24. Спектр состоит из 8 линий, соответствующих переходам: 3/2 →1/2 ($\Delta m_I = -1$); 1/2 →1/2 ($\Delta m_I = 0$); 1/2→3/2 ($\Delta m_I = 1$); 3/2→3/2 ($\Delta m_I = 0$); 3/2→5/2 ($\Delta m_I = 1$); 5/2→3/2 ($\Delta m_I = -1$); 5/2→5/2 ($\Delta m_I = 0$); 7/2→5/2 ($\Delta m_I = 1$).

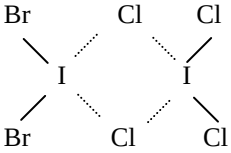
25. В МБ-спектрах ^{67}Zn. Причиной является квадрупольное расщепление: ^{57}Fe (1/2 → 3/2) 2 линии, а ^{67}Zn (5/2 → 3/2) 5 линий.

26. Мессбауэровские атомы ^{57}Fe в этих соединениях находятся в сферическом и аксиальном электрических полях, создаваемых лигандами. Это обуславливает аксиальную симметрию электрического поля.

Поэтому во втором случае наблюдается квадрупольное расщепление линии. Интенсивности в дублете 1:1.

27. Для Fe (+2) электронное окружение, образованное d - электронами, асимметрично $(t_{2g})^4 (e_g)^2$ и приводит к квадрупольному расщеплению. Для Fe (+3) симметрия поля близка к сферической $(t_{2g})^3 (e_g)^2$, расщепления нет.

28.



29. Для ^{57}Fe (Eγ =14,4 кэВ) 1мм/с соответствует 11,6 МГц.

Глава IV

1. $\bar{\nu}_0$ = 3.85 см$^{-1}$; $\bar{\nu}_1$ = 7.70 см$^{-1}$; $\bar{\nu}_2$ = 11.6 см$^{-1}$; $\bar{\nu}_3$ = 15.4 см$^{-1}$; $\bar{\nu}_4$ = = 19.3 см$^{-1}$. Спектр $^{13}C^{16}O$ сместится в сторону меньших $\bar{\nu}$.

2. $\bar{\nu}_0$ = 21.4 см$^{-1}$; $\bar{\nu}_1$ = 42.9 см$^{-1}$; $\bar{\nu}_2$ = 64.3 см$^{-1}$; $\bar{\nu}_3$ = 85.8 см$^{-1}$; $\bar{\nu}_4$ = = 107 см$^{-1}$. Спектр $H^{35}Cl$ сместится в сторону б∴льших $\bar{\nu}$.

3. $\bar{\nu}_0$ = 11.0 см$^{-1}$; $\bar{\nu}_1$ = 22.0 см$^{-1}$; $\bar{\nu}_2$ = 33.1 см$^{-1}$; $\bar{\nu}_3$ = 44.1 см$^{-1}$; $\bar{\nu}_4$ = = 55.2 см$^{-1}$. Спектр $D^{37}Cl$ сместится в сторону меньших $\bar{\nu}$.

4. Стоксовы линии: $\bar{\nu}_1$ = 22813.66 см$^{-1}$; $\bar{\nu}_2$ = 22819.41 см$^{-1}$; $\bar{\nu}_3$ = = 22825.17 см$^{-1}$: антистоксовы линии: $\bar{\nu}_1$ = 22796.38 см$^{-1}$; $\bar{\nu}_2$ = 22790.62 см$^{-1}$; $\bar{\nu}_3$ = 22784.87 см$^{-1}$: E_0 = 0 Дж; $E_1 = 5.7 \cdot 10^{-23}$ Дж; $E_2 = 1.7 \cdot 10^{-22}$ Дж; E_3 = $= 3.4 \cdot 10^{-22}$ Дж; $E_4 = 5.8 \cdot 10^{-22}$ Дж.

5. E_0 = 0 Дж; $E_1 = 8.3 \cdot 10^{-22}$ Дж; $E_2 = 2.5 \cdot 10^{-21}$ Дж; $E_3 = 5.0 \cdot 10^{-21}$ Дж.
ИК: $\bar{\nu}_0$ = 42.0 см$^{-1}$; $\bar{\nu}_1$ = 83.8 см$^{-1}$; $\bar{\nu}_2$ = 125.8 см$^{-1}$.
КР: $\bar{\nu}_0$ = 125.8 см$^{-1}$; $\bar{\nu}_1$ = 209.6 см$^{-1}$; $\bar{\nu}_2$ = 293.4 см$^{-1}$.

6. E_0 = 0 Дж; $E_1 = 4.2 \cdot 10^{-22}$ Дж; $E_2 = 1.3 \cdot 10^{-21}$ Дж; $E_3 = 2.5 \cdot 10^{-21}$ Дж.
ИК: $\bar{\nu}_0$ = 21.2 см$^{-1}$; $\bar{\nu}_1$ = 42.4 см$^{-1}$; $\bar{\nu}_2$ = 63.5 см$^{-1}$.

КР: $\bar{\nu}_0$ = 63.5 см$^{-1}$; $\bar{\nu}_1$ = 105.9 см$^{-1}$; $\bar{\nu}_2$ = 148.3 см$^{-1}$.

7. E_0 = 0 Дж; $E_1 = 3.3\cdot10^{-22}$ Дж; $E_2 = 1.0\cdot10^{-21}$ Дж; $E_3 = 2.0\cdot10^{-21}$ Дж; $E_4 = 3.3\cdot10^{-21}$ Дж.

8. E_0 = 0 Дж; $E_1 = 2.6\cdot10^{-22}$ Дж; $E_2 = 7.8\cdot10^{-22}$ Дж; $E_3 = 1.6\cdot10^{-21}$ Дж; $E_4 = 2.6\cdot10^{-21}$ Дж.

9. E_0 = 0 Дж; $E_1 = 5.3\cdot10^{-23}$ Дж; $E_2 = 1.6\cdot10^{-22}$ Дж; $E_3 = 3.2\cdot10^{-22}$ Дж; $E_4 = 5.3\cdot10^{-22}$ Дж.

10. E_0 = 0 Дж; $E_1 = 9.4\cdot10^{-25}$ Дж; $E_2 = 2.8\cdot10^{-24}$ Дж; $E_3 = 5.6\cdot10^{-24}$ Дж; $E_4 = 9.4\cdot10^{-24}$ Дж.

11. E_0 = 0 Дж; $E_1 = 8.3\cdot10^{-22}$ Дж; $E_2 = 2.5\cdot10^{-21}$ Дж; $E_3 = 5.0\cdot10^{-21}$ Дж; $E_4 = 8.3\cdot10^{-21}$ Дж.

12. B_0 = 10.44 см$^{-1}$; $I_0 = 2.7\cdot10^{-40}$ г·см^2; r_0 = 1.288 Å.

13. B_0 = 1.925 см$^{-1}$; $I_0 = 14.5\cdot10^{-40}$ г·см^2; r_0 = 1.13 Å.

14. B_0 = 1.925 см$^{-1}$; $I_0 = 14.5\cdot10^{-40}$ г·см$^2\cdot10^{-40}$; r_0 = 1.13 Å.

15. B_0 = 60 см$^{-1}$; $I_0 = 4.74\cdot10^{-48}$ Дж·с^2; r_0 = 0.76 Å.

16. B_0 = 44.3 см$^{-1}$; $I_0 = 6.31\cdot10^{-48}$ Дж·с^2; r_0 = 0.755 Å.

17. B_0 = 29.8 см$^{-1}$; $I_0 = 9.39\cdot10^{-48}$ Дж·с^2; r_0 = 0.75 Å.

18. B_0 = 20.6 см$^{-1}$; $I_0 = 1.36\cdot10^{-47}$ Дж·с^2; r_0 = 0.93 Å.

19. B_υ = 4.25 см$^{-1}$; $D_\upsilon = 83.3\cdot10^{-6}$ см$^{-1}$; r_0 = 1.43 Å.
$J_{макс}$ = 4 (200 K); $J_{макс}$ = 5 (300 K).

20. B_1 = 0.0446 см$^{-1}$; $D_1 = 0.539\cdot10^{-6}$ см$^{-1}$

21. O_2: $J_{макс}$ = 1 (10 K); $J_{макс}$ = 8 (300 K); $J_{макс}$ = 15 (1000 K);
I_2: $J_{макс}$ = 9 (10 K); $J_{макс}$ = 53 (300 K); $J_{макс}$ = 98 (1000 K).

Глава V

1. Смотрите теорию метода колебательной спектроскопии.

2. Каждая молекула имеет свой набор колебательных энергетических уровней, который отражается в колебательном спектре присущим ей своеобразным «отпечатком пальцев».

3. Закон Бугера-Ламберта-Бера.

4. По оси ординат откладывается интенсивность (КР-спектры) или относительная интенсивность в процентах (ИК-спектры поглощения), а по оси абсцисс — волновое число или длина волны.

5. Знание колебательных частот позволяет определить строение вещества или идентифицировать его, рассчитать термодинамические функции вещества в газовой фазе.

6. Интенсивность, значения волновых чисел спектральных линий и их форма.

7. $E_\upsilon = h \cdot c \cdot \omega_e \cdot (\upsilon + 1/2)$, $E_\upsilon = h \cdot c \cdot [\omega_e \cdot (\upsilon + 1/2) - \omega_e \cdot x_e \cdot (\upsilon + 1/2)^2]$.

8. Наблюдаются такие колебания в молекулах, при которых изменяются дипольный момент (в спектрах поглощения и испускания) или поляризуемость молекулы (в КР-спектрах).

9. Для H_2 и HCl – 1, CO_2 – 4, CH_4 – 9, C_2H_2 – 7, NH_3 – 6, C_6H_6 – 30.

10. Все колебания H_2O активны в ИК- и КР-спектрах.

11. Полносимметричное валентное колебание активно в КР-спектре, а деформационное колебание и антисимметричное валентное колебание активны в ИК-спектре.

12. 4.

13. В КР-спектре проявляются все молекулы, а в ИК-спектре — все, кроме H_2, D_2 и N_2.

14. В КР-спектрах активны все, а в ИК-спектрах поглощения и испускания — только полярные молекулы.

15. Все колебания угловой молекулы активны в ИК- и КР-спектрах. В случае линейной молекулы полносимметричное валентное колебание активно в КР-спектре, а деформационное и антисимметричное — в ИК-спектре.

16. КР- активна.

17. Сходятся.

18. а) уменьшается; б) возрастает.

19. При построение графика используем уравнение $U(r\text{-}r_e) = D_e \times \{1 - \exp[-\beta(r - r_e)]\}^2$, где $\beta = \omega_e \cdot (2\pi^2 \cdot \mu \cdot c/D_e \cdot h)^{1/2} = 0.12177\omega_e \cdot (\mu/D_e)^{1/2}$, μ — приведённая масса в углеродных единицах, D_e — в $см^{-1}$, а значения $(r\text{-}r_e)$ в X, D_e — глубина минимума потенциальной энергии.

20. Массы атомов с одинаковым зарядом не сказываются на кривую потенциальной энергии и D_e одинакова для HC1 и DC1, а $\omega_e = (1/2\pi c)(к_e/\mu)^{1/2}$. $D_o(HC1) = 4.4314$ эВ $= 427.6$ кДж/моль; $D_o(DC1) = 4.483$ эВ $= 432.6$ кДж/моль.

21. Колебательные и вращательные состояния расположены ниже для более тяжёлой молекулы. С увеличением колебательного и вращательного квантового числа расстояния между уровнями лёгкой и тяжёлой молекулы постепенно увеличиваются. Это обусловлено тем, что

величины ω_e, $\omega_e \cdot x_e$ и B_e зависят от приведённой массы. Для D_2 энергия диссоциации $D_e = 40952.7$ см$^{-1}$ = 5.08 эВ.

22. $\omega_1 = 2140$ см$^{-1}$ (0→1) и $\omega_2 = 4250$ см$^{-1}$ (0→2).

23. O_2.

24. $D_e = 10000$ см$^{-1}$ = 119.31 кДж/моль.

25. а) 0.05302; б) 0.06784; в) 0.2012.

26. Для F_2 при T = 300 K: $N_1/N_o = 0.01382$; $N_2/N_o = 2.227 \cdot 10^{-4}$; $N_3/N_o = 4.185 \cdot 10^{-6}$; при T = 600 K: $N_1/N_o = 0.1176$; $N_2/N_o = 0.01492$; $N_3/N_o = 2.046 \cdot 10^{-3}$; при T = 1500 K: $N_1/N_o = 0.4247$; $N_2/N_o = 0.1860$; $N_3/N_o = 0.08401$;

для Br_2 при T = 300 K: $N_1/N_o = 0.2140$; $N_2/N_o = 0.04629$; $N_3/N_o = 0.010115$; при T = 600 K: $N_1/N_o = 0.4626$; $N_2/N_o = 0.21515$; $N_3/N_o = 0.10057$; при T = 1500 K: $N_1/N_o = 0.7347$; $N_2/N_o = 0.54087$; $N_3/N_o = 0.39902$.

27. Для $H^{35}Cl$ при T = 300 K: $N_1/N_o = 5.86 \cdot 10^{-7}$; $N_2/N_o = 3.43 \cdot 10^{-13}$; при T = 1500 K: $N_1/N_o = 0.0567$; $N_2/N_o = 3.214 \cdot 10^{-3}$; для $D^{35}Cl$ при T = 300 K: $N_1/N_o = 4.38 \cdot 10^{-5}$; $N_2/N_o = 2 \cdot 10^{-9}$; при T = 1500 K: $N_1/N_o = 0.13437$; $N_2/N_o = 0.01806$.

28. Для Cl_2 при T = 300 K: $N_1/N_o = 0.0690$; $N_2/N_o = 4.95 \cdot 10^{-3}$; $N_3/N_o = 3.69 \cdot 10^{-4}$; $N_4/N_o = 2.86 \cdot 10^{-5}$; $N_5/N_o = 2.302 \cdot 10^{-6}$; при T = 1500 K: $N_1/N_o = 0.5859$; $N_2/N_o = 0.3459$; $N_3/N_o = 0.2058$; $N_4/N_o = 0.1233$; $N_5/N_o = 0.07455$.

29. CS_2 — линейная, H_2S — угловая.

30. $\omega_e = 2359.43$ см$^{-1}$, $\omega_e \cdot x_e = 15.0$ см$^{-1}$.

31. $\lambda = 529.9$ нм.

32. $\omega_e = 127.5$; 381.3 и 457.2 см$^{-1}$.

33. Для F_2: $E_{v=0} = 9.104 \cdot 10^{-21}$ Дж = 0.05682 эВ; $E_{v=1} = 26.834 \cdot 10^{-21}$ Дж = 0.1675 эВ; $E_{v=2} = 43.928 \cdot 10^{-21}$ Дж = 0.27416 эВ; для S_2: $E_{v=0} = 7.198 \cdot 10^{-21}$ Дж = 0.04492 эВ; $E_{v=1} = 21.51 \cdot 10^{-21}$ Дж = 0.13424 эВ; $E_{v=2} = 35.707 \cdot 10^{-21}$ Дж = 0.22286 эВ;

34. $k_e = 4\pi^2 \cdot c^2 \cdot \mu \cdot \omega_e^2 = 959248$ (HF), 512190 ($H^{35}Cl$), 408735 ($H^{81}Br$) и 311918 дин/см ($H^{127}I$).

35. $\omega_e = 2649.6$ и $\omega_e x_e = 45.11$ см$^{-1}$.

36. $\omega_e = 2989.74$ и $\omega_e x_e = 52.05$ см$^{-1}$, $k_e = 4\pi^2 \cdot c^2 \cdot \mu \cdot \omega_e^2 = 512203$ дин/см = 494.5 Н/м.

37. $\omega_e = 4139.03$ и $\omega_e x_e = 90.44$ см$^{-1}$, $k_e = 959248$ дин/см.

38. $\omega_e = 2309.53$ и $\omega_e x_e = 39.73$ см$^{-1}$, $k_e = 311918$ дин/см.

39. ω_e = 2170.12 и $\omega_e x_e$ = 13.37 $см^{-1}$, k_e = 1903360 дин/см = = 1913.4 Н/м.

40. ω_e = 4139.03 и $\omega_e x_e$ = 90.44 $см^{-1}$, k_e = 959248 дин/см, D_e = = 47356.2 $см^{-1}$ = 566.5 кДж/моль.

41. ω_e = 2037.6 и $\omega_e x_e$ = 26.7 $см^{-1}$, k_e = 4332 Н/м.

42. ω_e = 1885.78 и $\omega_e x_e$ = 22.98 $см^{-1}$.

43. ω_e = 1639.97 и $\omega_e x_e$ = 20.11 $см^{-1}$.

44. В области валентных колебаний кратных связей имеются слабые полосы при 1650 и 2120 $см^{-1}$, соответствующие по частотам двойной и концевой тройной углерод-углеродным связям. Судя по брутто-формуле, одновременное присутствие двойной и тройной связей исключено. В коротковолновой части спектра полоса 3300 $см^{-1}$ указывает на присутствие ацетиленового водорода. Таким образом в молекуле имеется фрагмент HC≡C–. А полосу при 1650 $см^{-1}$ следует приписать составной частоте очень активным в ИК-спектрах деформационным скелетным колебаниям фрагментов –C≡C–C–.

Широкая и интенсивная полоса в области 3200–3550 $см^{-1}$ на основании своей характерной формы, интенсивности и положения относится к гидроксильному водороду групп –OH, который образует ассоциаты за счет водородной связи O–H···O.

Интенсивные полосы поглощения в области 2800-3000 $см^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям водорода групп $–CH_3$, $=CH_2=$ и ≡CH. Водородные атомы, связанные с углеродом в состоянии sp^2 – гибридизации, имеют более высокие частоты валентных колебаний: 3000-3100 $см^{-1}$. Поэтому наблюдаемые в спектре полосы при 2850 и 2950 $см^{-1}$ относятся к валентным симметричным и асимметричным колебаниям водорода групп $–CH_2$. Полосы при 1240, 1300 и 1450 $см^{-1}$ дают деформационные колебания атомов водорода в CH_2- группах: крутильное, веерное (качательное) и ножничное, соответственно.

Исходя из его состава, рассматриваемое соединение является ацетиленовым спиртом с концевой тройной связью — пропаргиловым спиртом: $HC≡C\text{-}CH_2–OH$.

45. Судя по брутто-формуле и виду спектра, который содержит в «прозрачной» части спектра характеристические полосы в области обертонов и составных частот для различных типов замещения в бензольном кольце, рассматриваемые углеводороды содержат ароматическое кольцо и два метиленовых заместителя или один этиленовый – $CH_2–CH_3$. При одном заместителе в ИК-спектре должны наблюдаться

четыре несколько возрастающие по интенсивности полосы при 1740, 1800, 1850 и 1940 $см^{-1}$, чего в действительности нет. Таким образом, рассматриваемые соединения являются дизамещенными. Две интенсивные полосы в ИК-спектре (рис. 5.2б) при 1800 и 1900 с сателлитами по краям указывают на п-ксилол. Наличие шести различимых характеристических полос с переменной интенсивностью (рис. 5.2в) при 1690, 1720, 1800, 1830, 1900 и 1950 $см^{-1}$ свидетельствуют об о-ксилоле. Полосы при 1780 $см^{-1}$ с плечом, 1850 и 1940 $см^{-1}$ указывают на м-ксилол. Следует отметить, что в ИК-спектре эти полосы мало интенсивны и для их наблюдения проводят повторные съёмки в области спектра 1660–2000 $см^{-1}$ при концентрациях в 10 раз более высоких, чем обычные.

46. В области двойных связей 1430–1950 $см^{-1}$ проявляется сильная полоса при 1740 $см^{-1}$, соответствующая частоте валентных колебаний карбонила C=O для нескольких классов органических веществ. Наблюдаемые при 2730 и 2830 $см^{-1}$ полосы поглощения относятся к деформационным и валентным колебаниям водорода альдегидной группы (дублет резонанса Ферми). Таким образом, рассматриваемое соединение имеет альдегидную группу. Другие интенсивные полосы в области от 2800 до 3000 $см^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям C–H алкильных радикалов, при этом сильные полосы в области 2850–2985 $см^{-1}$ отвечают гибридным связям C_{sp3}–H в CH_3 и CH_2– группах. Учитывая, что молярный коэффициент поглощения пропорционален длине цепи для неразветвленных алканов, то интенсивная полоса в области 2800-3000 $см^{-1}$ свидетельствует о цепочке алкильных групп CH_3–CH_2–CH_2–. Хорошо разрешимые полосы поглощения в области 1430–1470 $см^{-1}$ и 1370–1380 $см^{-1}$ отвечают антисимметричным и симметричным деформационным колебаниям C–H в группе CH_3 и ножничным колебаниям C-H в области 1445–1485 $см^{-1}$ для группы CH_2.

Все это указывает на то, что соединением с брутто-формулой C_4H_8O является масляный альдегид и его структура CH_3–CH_2–CH_2–COH.

47. Интенсивные полосы поглощения в областях 2800–3000 $см^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям водорода групп –CH_3, –CH_2– парафиновых цепей типа CH_3–CH_2–CH_2–… Наблюдаемые в спектре полосы около 2870 и 2950 $см^{-1}$ относятся к валентным симметричным и асимметричным колебаниям водорода групп –CH_2–. Однако в этой же области полос находятся частоты валентных симметричных (2870 $см^{-1}$) и

асимметричных (2970 $см^{-1}$) колебаний водорода групп $–CH_3$. Этими группами обусловлено появление полос при 1380 и 1480 $см^{-1}$, отвечающих деформационным симметричным и асимметричным колебаниям атомов водорода в $–CH_3$-группах, соответственно. Полосы в области 750 и 1475 $см^{-1}$ отвечают деформационным колебаниям атомов водорода в метиленовых CH_2-группах.

Данное соединение не содержит групп NO_2, поэтому следует предположить наличие аминогрупп. Широкая и интенсивная полоса в области 3100–3550 $см^{-1}$ на основании своей характерной формы, интенсивности и положения относится к водороду аминогрупп, который образует ассоциаты за счет водородной связи N–H···N. Первичные свободные аминогруппы NH_2 дают два максимума поглощения, соответствующих симметричным и асимметричным валентным колебаниям атомов водорода соответственно в областях 3250–3450 и 3330–3350 $см^{-1}$, в отличие от вторичных аминогрупп NH, которые дают одну полосу в области 3330–3500 $см^{-1}$. Образующиеся водородные связи приводят к сдвигу полос в низкочастотную область до 3180 $см^{-1}$ и 3300 $см^{-1}$ для первичных аминогрупп NH_2, и до 3140–3320 $см^{-1}$ для вторичных аминогрупп NH. Наличие двух полос в ИК-спектре при 3240 и 3320 $см^{-1}$ и плеча при 3180 $см^{-1}$ указывают на присутствие в искомом соединение первичных аминогрупп NH_2.

Для валентных симметричных колебаний C-H в группе $O-CH_3$ характерны полосы в области 2820 $см^{-1}$, а для простых эфиров в группе $–CH_2–O–$ наблюдаются полосы в области 2835–2878 $см^{-1}$. Таким образом полоса поглощения при 2870 $см^{-1}$ свидетельствует о наличие фрагмента $–CH_2–O–$. При наличии фрагмента $–CH_2–N–$ или $CH_3–N–$ в ИК-спектре наблюдались бы полосы поглощения ниже — в области 2800 $см^{-1}$. Таким образом, в исследуемом соединение присутствует фрагмент $–CH_2–O–NH_2$. Это подтверждается полосами деформационных колебаний $\delta(NH_2)$ в области 1600 $см^{-1}$ и $\omega(NH_2)$ = 750 $см^{-1}$. Наблюдаемая обычно полоса для вторичных аминогрупп в области 1510–1570 $см^{-1}$ в рассматриваемом ИК-спектре отсутствует.

Все это указывает на то, что соединением с брутто-формулой $C_4H_{11}ON$ является н-бутоксиамином и его структура $CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–O–NH_2$.

48. В области «прозрачности» от 1850 до 2700 $см^{-1}$ имеется полоса средней интенсивности при 2120 $см^{-1}$, соответствующая частоте концевой тройной углерод-углеродной связи $–C\equiv C–$. Об этом также свиде-

тельствует интенсивная полоса при 3300 $см^{-1}$, отвечающая валентным колебаниям ацетиленового водорода. Таким образом в молекуле имеется фрагмент HC≡C–. Полоса около 1660 $см^{-1}$ отвечающая составной частоте активным в ИК-спектрах деформационным скелетным колебаниям фрагментов –C≡C–C– здесь проявляется слабо.

Интенсивные полосы поглощения в областях 2800–3000 $см^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям водорода групп CH_3, CH_2 парафиновых цепей. Учитывая, что молярный коэффициент поглощения пропорционален длине цепи для неразветвленных алканов, то интенсивная полоса в области 2800–3000 $см^{-1}$ свидетельствует о цепочке алкильных групп CH_3–CH_2–CH_2–. Наблюдаемые в спектре полосы около 2870 и 2950 $см^{-1}$ относятся к валентным симметричным и асимметричным колебаниям водорода групп –CH_2–. Однако в этой же области полос находятся частоты валентных симметричных (2870 $см^{-1}$) и асимметричных (2970 $см^{-1}$) колебаний водорода групп CH_3. Этими группами обусловлено появление полос при 1380 и 1470 $см^{-1}$, отвечающих деформационным симметричным и асимметричным колебаниям атомов водорода в CH_3-группах, соответственно. Полосы в области 750 и 1480 $см^{-1}$ отвечают деформационным колебаниям атомов водорода в метиленовых CH_2-группах.

Все это указывает на то, что линейным углеводородом с брутто-формулой C_6H_{10} является н-бутилацетилен и его структура CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–C≡CH.

49. В начале области валентных колебаний двойных связей при 1500 $см^{-1}$ имеется интенсивная полоса, которая в сочетании с неразрешенной полосой при 1580 является характерным признаком ароматического кольца. Предположение о наличии ароматического кольца подтверждается сильным поглощением в области 3000–3100 $см^{-1}$, являющейся областью валентных колебаний водорода при sp^2-гибридных углеродных атомах. Соединение содержит и алкильные радикалы (боковые цепи у ароматического кольца), о чем свидетельствуют сильное поглощение для $\nu(C_{sp2}–H)$ в интервале 2800–3000 $см^{-1}$, а также полосы соответствующих деформационных симметричных и асимметричных колебаний атомов водорода в областях 1377–1383 и 1450–1475 $см^{-1}$ в метильных CH_3-группах, соответственно. Последняя область совпадает с областью деформационных симметричных колебаний атомов водорода в метиленовой CH_2-группе. В области 1650–2000 $см^{-1}$ имеются сла-

бые полосы поглощения важные для определения числа и положения заместителей у ароматического кольца. Контур этих полос: четыре несколько возрастающие по интенсивности полосы при 1720, 1780, 1840 и 1920 $см^{-1}$, характерен для однозамещенного ароматического соединения. Это подтверждается наличием двух полос при 700 и 750 $см^{-1}$, которые соответствуют сильным деформационным колебаниям пяти соседних атомов Н в группе $C_{ар}$–Н и валентными колебаниями $C_{ар}$–Н в области 3010–3040 $см^{-1}$.

Принимая во внимание, что молекулярная масса исследуемого соединения не превышает 100, то им является толуол.

50. Интенсивные полосы поглощения в областях 2800–3000 $см^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям водорода групп CH_3, CH_2 парафиновых цепей типа CH_3–CH_2–CH_2–… Наблюдаемые в спектре полосы около 2870 и 2950 $см^{-1}$ относятся к валентным симметричным и асимметричным колебаниям водорода групп CH_2. В этой же области полос находятся частоты валентных симметричных (2870 $см^{-1}$) и асимметричных (2970 $см^{-1}$) колебаний водорода групп CH_3. Этими группами обусловлено появление полос при 1380 и 1480 $см^{-1}$, отвечающих деформационным симметричным и асимметричным колебаниям атомов водорода в CH_3-группах, соответственно. Полосы в области 800 и 1475 $см^{-1}$ отвечают деформационным колебаниям атомов водорода в метиленовых CH_2-группах.

В области валентных колебаний карбонильной группы имеется сильная полоса при 1750 $см^{-1}$, отвечающая насыщенным альдегидам, кетонам, карбоновым кислотам и сложным эфирам (область 1735–1750 $см^{-1}$). Слабая полоса при 3460 $см^{-1}$, отвечающая 2ν(C=O), указывает на сложноэфирную группировку. Сильное поглощение в области 1230–1260 $см^{-1}$, связанное с валентным колебанием С–О в фрагменте –С–О–R, свидетельствует о наличие ацетатной сложноэфирной группировки CH_3(C=O)O–R. Около 1380 и 1467 $см^{-1}$ наблюдаются симметричные и асимметричные деформационные колебания группы CH_3. Это в сочетании с неразрешенным дублетом при 1370 и 1385 $см^{-1}$ характерным для геминальных диметильных групп свидетельствуют о наличии этильного фрагмента в соединение.

Все это указывает на то, что соединением с брутто-формулой $C_4H_8O_2$ является этилацетат и его структура CH_3(C=O)O–CH_2–CH_3.

51. Широкая и интенсивная полоса в области 3200-3550 $см^{-1}$ на основании своей характерной формы, интенсивности и положения относится

к гидроксильному водороду групп –ОН, который образует ассоциаты за счет водородной связи О–Н···О.

Интенсивные полосы поглощения в областях 2800-3000 $см^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям водорода групп CH_3, CH_2 парафиновых цепей типа $CH_3–CH_2–CH_2–…$ Наблюдаемые в спектре полосы около 2870 и 2950 $см^{-1}$ относятся к валентным симметричным и асимметричным колебаниям водорода групп CH_2. Однако в этой области неразрешена полоса, относящаяся к частоте валентного асимметричного (2970 $см^{-1}$) колебания водорода группы CH_3, что свидетельствует об отсутствии этой группы. Это подтверждается отсутствием полос при 1380 и 1480 $см^{-1}$, отвечающих деформационным симметричным и асимметричным колебаниям атомов водорода в CH_3-группах. Полоса в области 1475 $см^{-1}$ отвечает деформационным колебаниям атомов водорода в метиленовых CH_2-группах.

Полоса средней интенсивности при 1650 $см^{-1}$ указывает на валентные колебания двойной изолированной связи С=С. На спектре проявляется полосы валентных симметричных и асимметричных валентных колебаний атомов водорода С-Н группы $=CH_2$ соответственно при 3020 и 3090 $см^{-1}$. Эти полосы наблюдаются для соединений с винильной группой $CH_2=CH–$. О наличии этой группы свидетельствуют полосы деформационных колебания группы $=CH_2$ при 1840 $см^{-1}$ (составная частота 2ω) и 1430 $см^{-1}$.

Полоса около 1050 $см^{-1}$ указывает на валентные колебания в группе С–О первичного спирта. В то время как для вторичного спирта эта полоса должна проявляться в области 1075–1150 $см^{-1}$, а для третичного в области 1100–1210 $см^{-1}$.

Все это указывает на то, что соединение с брутто-формулой C_3H_6O является аллиловым спиртом и его структура $CH_2=CH–CH_2–OH$.

52. Интенсивные полосы поглощения в областях 2800–3000 $см^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям водорода групп CH_3, CH_2 парафиновых цепей типа $CH_3–CH_2–CH_2–…$ Наблюдаемые в спектре полосы около 2870 и 2950 $см^{-1}$ относятся к валентным симметричным и асимметричным колебаниям водорода групп CH_2. Однако в этой же области полос находятся частоты валентных симметричных (2870 $см^{-1}$) и асимметричных (2970 $см^{-1}$) колебаний водорода групп CH_3. Этими группами обусловлено появление полос при 1390 и 1450 $см^{-1}$, отвечающих деформационным симметричным и асимметричным колебаниям атомов водо-

рода в CH_3-группах, соответственно. Полосы в области 800 и 1475 $см^{-1}$ отвечают деформационным колебаниям атомов водорода в метиленовых CH_2-группах.

Данное соединение не содержит групп NO_2, поэтому следует предположить наличие аминогрупп. Широкая и интенсивная полоса в области 3100–3550 $см^{-1}$ на основании своей характерной формы, интенсивности и положения относится к водороду аминогрупп, который образует ассоциаты за счет водородной связи N–H···N. Первичные свободные аминогруппы NH_2 дают два максимума поглощения, соответствующих симметричным и асимметричным валентным колебаниям атомов водорода соответственно в областях 3250–3450 и 3330–3350 $см^{-1}$, в отличие от вторичных аминогрупп NH, которые дают одну полосу в области 3330–3500 $см^{-1}$. Образующиеся водородные связи приводят к сдвигу полос в низкочастотную область до 3180 $см^{-1}$ и 3300 $см^{-1}$ для первичных аминогрупп NH_2, и до 3140–3320 $см^{-1}$ для вторичных аминогрупп NH. Наличие двух полос в ИК-спектре при 3240 и 3320 $см^{-1}$ и плеча при 3180 $см^{-1}$ указывают на присутствие в искомом соединение первичных аминогрупп NH_2.

Для валентных симметричных колебаний C–H в группе O–CH_3 характерны полосы в области 2820 $см^{-1}$, а для простых эфиров в группе –CH_2–O– наблюдаются полосы в области 2835–2878 $см^{-1}$. Таким образом полоса поглощения при 2870 $см^{-1}$ свидетельствует о наличие фрагмента –CH_2–O–. При наличии фрагмента –CH_2–N– или CH_3–N– в ИК-спектре наблюдались бы полосы поглощения ниже — в области 2800 $см^{-1}$. Таким образом, в исследуемом соединение присутствует фрагмент –CH_2–O–NH_2. Это подтверждается полосами деформационных колебаний $\delta(NH_2)$ в области 1600 $см^{-1}$ и $\omega(NH_2)$ = 800 $см^{-1}$. Наблюдаемая обычно полоса для вторичных аминогрупп в области 1510–1570 $см^{-1}$ в рассматриваемом ИК-спектре отсутствует.

Все это указывает на то, что соединением с брутто-формулой C_2H_7ON является этоксиамин и его структура CH_3–CH_2–O–NH_2.

53. Интенсивные полосы поглощения в областях 2800–3000 $см^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям водорода групп CH_3, CH_2 парафиновых цепей типа CH_3–CH_2–CH_2–… Учитывая, что молярный коэффициент поглощения пропорционален длине цепи для неразветвленных алканов, то интенсивная полоса в области 2800–3000 $см^{-1}$ свидетельствует о цепочке алкильных групп CH_3–CH_2–CH_2–. Наблюдаемые в спектре полосы около 2860 и 2950 $см^{-1}$ относятся к валентным симмет-

ричным и асимметричным колебаниям водорода групп CH_2. Однако в этой же области полос находятся частоты валентных симметричных (2870 $см^{-1}$) и асимметричных (2970 $см^{-1}$) колебаний водорода групп CH_3. Этими группами обусловлено появление полос при 1380 и 1450 $см^{-1}$, отвечающих деформационным симметричным и асимметричным колебаниям атомов водорода в CH_3-группах, соответственно. Полосы в области 750 и 1460 $см^{-1}$ отвечают деформационным колебаниям атомов водорода в метиленовых CH_2-группах.

В области валентных колебаний кратных связей имеется полоса при 2220 $см^{-1}$, соответствующая по частоте неконцевой тройной углерод-углеродной связи. Интенсивная полоса при 3300 $см^{-1}$, отвечающая валентным колебаниям ацетиленового водорода отсутствует. Таким образом в молекуле имеется фрагмент –С≡С–. Слабо проявляется полоса около 1660 $см^{-1}$ отвечающая составной частоте активным в ИК-спектрах деформационным скелетным колебаниям фрагментов –С≡С–С–.

Интенсивная полоса при 1620 $см^{-1}$ указывает на валентные колебания двойной сопряженной связи –С≡С–С=С–. На спектре проявляются полосы симметричных и асимметричных валентных колебаний атомов водорода С–Н группы $=CH_2$ соответственно при 3020 (плечо) и 3090 $см^{-1}$. Эти полосы наблюдаются для соединений с винильной группой CH_2=С–. О наличии этой группы свидетельствуют полосы деформационных колебания группы $=CH_2$ при 1840 $см^{-1}$ (составная частота 2ω) и 1430 $см^{-1}$. Интенсивная полоса при 905 $см^{-1}$ обусловлена внеплоскостными деформационными колебаниями атомов водорода группы –$CH=CH_2$.

Около 1380 и 1467 $см^{-1}$ наблюдаются симметричные и асимметричные деформационные колебания группы CH_3. Это в сочетании с неразрешенным дублетом при 1370 и 1385 $см^{-1}$ характерным для геминальных диметильных групп свидетельствует о наличии фрагмента CH_3–CH_2–CH_2–… в рассматриваемом соединение.

Все это, наряду с условием синтеза, указывает на то, что углеводородом с брутто-формулой C_9H_{14} является 2-метилоктен-1-ин-3 и его структура CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–С≡С–$C(CH_3)=CH_2$.

Глава VI

1. Диапазон оптических плотностей — 0.2–0.8.

Проценты пропускания — 20–80%.

2. Вакуумный ультрафиолет – это область, соответствующая длинам волн 180–220 нм. Вакуумным ультрафиолетом эту область называют потому, что электронные переходы индивидуального вещества в этой области можно измерить лишь в вакууме: атмосфера, в состав которой входит вода и другие вещества, поглощает в этой же области. Переходы, характерные для этой области, это $n \rightarrow \sigma^*$, $\sigma \rightarrow \sigma^*$.

3. Дезактивация электронного возбуждения молекулы бывает излучательная и безизлучательная. Излучательная делится на флуоресценцию и фосфоресценцию. Безизлучательная дезактивация — это переход энергии возбуждения в тепловую энергию окружающей среды (колебания молекулы); переход энергии возбуждения в энергию химических реакций, энергию возбуждения соседей.

4. Отличие спектра поглощения от спектра флуоресценции заключается в том, что спектр флуоресценции вследствие промежуточных безизлучательных переходов молекулы сдвинут батохромно. В случае фосфоресценции излучательный переход происходит с триплетного возбуждённого на синглетное основное состояние. Следовательно, спектр испускания будет иметь ещё больший батохромный сдвиг по отношению к спектру поглощения, чем при флуоресценции. Однако фосфоресценция (как переход $T \rightarrow S$) запрещена правилами отбора и наблюдается лишь у молекул с тяжёлыми атомами как длительный процесс.

5. Метод спектрофотометрии отличается от метода люминесцентного анализа тем, что в первом случае анализ происходит на основе поглощённой энергии ($C_{min} \sim 10^{-6}$ моль/л), а во втором случае на основе излучённой энергии ($C_{min} \sim 10^{-8}$ моль/л). Методом спектрофотометрии можно определить ~ 1мкг вещества, методом люминисценции ~ 0,01 мкг.

6. Для полос высокой интенсивности коэффициент экстинкции имеет значения порядка 10^4–10^5. Для полос средней интенсивности это значения порядка 10^3–10^2. Для полос низкой интенсивности это значения порядка 10^2–10^1.

7. Сила осциллятора — безразмерная величина, пропорциональная интегральной интенсивности поглощения, введена для связи экспериментально определяемого коэффициента экстинкции с данными квантово-химических расчетов. С.О. характеризует вероятность электронного

перехода. Она выражается как: $f = 4.315 \cdot 10^{-9} \int \varepsilon d\bar{\upsilon}$, где ε — молярный коэффициент экстинкции; $\bar{\upsilon}$ — частота в $см^{-1}$. Сила осциллятора связана с моментом перехода: $f = к \nu M^2$, где к — постоянная; М — момент перехода. Момент перехода выражается как $M = \int \psi \, e\mathbf{r} \, \psi^* \, d\tau$, где ψ^* и ψ электронные волновые функции соответственно основного и возбужденного состояний, **er** — оператор момента перехода; $M^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2$. Если хотя бы одна из составляющих М отлична от нуля, то переход разрешен. Если М=0, то изменение дипольного момента не наблюдается, такой переход запрещен.

8. Правила отбора:

а) Поглощение или испускание кванта света сопровождается переходом только одного электрона.

б) Спиновое квантовое число электрона не должно меняться при его переходе.

в) Для молекул, имеющих центр симметрии, разрешены переходы с изменением четности (правило отбора Лапорта).

9. Электронные переходы при поглощении УФ и видимого излучения можно классифицировать по типу молекулярных орбиталей, между которыми наблюдаются переходы, или в соответствии с симметрией этих состояний (классификация Каша): $\pi \rightarrow \pi^*$, $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ (см. рис. 6.5).

10. Поглощение фотона молекулой может быть связано с возбуждением электронов небольшой группы атомов.

Хромофоры — группы атомов, определяющие окраску молекулы, то есть имеющих поглощение в УФ- и видимой частях спектра.

Ауксохромы — группы, не имеющие собственного поглощения в видимой области, но усугубляющие окраску (повышающие вероятность переходов) хромофоров.

11. В указанном ряду возрастает размер «потенциального ящика» (число конденсированных бензольных колец), следовательно будет наблюдаться батохромный сдвиг полосы.

12. Для плоской молекулы из-за сопряжения бензольных колец размер «потенциального ящика» в два раза больше, чем для молекулы бензола. Это приводит к появлению длинноволновой (по сравнению с бензолом) полосы поглощения. В случае ⊥ бензольных колец спектр дифенила близок к спектру бензола.

13. По классификации Каша для К-хромофоров характерны $\pi \rightarrow \pi^*$ (низкоэнергетические) переходы. Для R-хромофоров характерны переходы с большей энергией $\sigma \rightarrow \pi^*$, $\sigma \rightarrow \sigma^*$.

14. Внутримолекулярный перенос заряда осуществляется при переходе электрона от лиганда (n-орбиталь) на d-орбиталь центрального иона (металла).

Спектры поглощения соответствующих анионов в этаноле и воде будут различаться вследствие влияния сольватирующего растворителя на уровень энергии n-МО донора. Т. о., в спектре спиртового раствора полоса поглощения будет сдвинута батохромно по сравнению с полосой в водном растворе.

15. Можно, при соблюдении одинаковой техники выполнения эксперимента и независимости ε одного компонента от присутствия другого. Используют систему уравнений ( ): определяют A_1 и A_2 при известных ε_1 и ε_2.

16. Используя закон Бугера-Ламберта-Бера, составим два уравнения:

$$0.48 = 13250\ (\text{дм}^3\cdot\text{мол}^{-1}\cdot\text{см}^{-1})\cdot C(X)\cdot 1(\text{см}) + 480(\text{дм}^3\cdot\text{мол}^{-1}\cdot\text{см}^{-1})\cdot C(У)\cdot 1(\text{см}) \quad (1)$$

$$0.26 = 890(\text{дм}^3\cdot\text{мол}^{-1}\cdot\text{см}^{-1})\cdot C(X)\cdot 1(\text{см}) + 43280(\text{дм}^3\cdot\text{мол}^{-1}\cdot\text{см}^{-1})\cdot C(У)\cdot 1(\text{см}) \quad (2)$$

Выразим концентрацию С(Х) через С(У) в первом уравнение как: $C(X) = [0.48 - 480\cdot C(У)] : 13250$. Подставив это выражение в уравнение (2) находим $C(У) = 5.266\cdot 10^{-6}$ моль/л и $C(X) = 3.604\cdot 10^{-5}$ моль/л.

17. Квантовый выход люминисценции (γ) составит соответственно 0,125; 0,49; 0,75, он больше чем энергетический выход (Г).

Энергия поглощенных квантов больше, чем энергия испущенных.

18. Максимум в интервале 230–245 нм относится к $\pi \rightarrow \pi^*$ переходу, обусловленному наличием в соединение двойной связи. В полярном растворителе в большей степени проявляется разделение зарядов в молекуле и облегчается переход π-электронов в возбужденное состояние, что приводит к смещению полосы перехода $\pi \rightarrow \pi^*$ в сторону более длинных волн (батохромный сдвиг).

Максимум в интервале 305–327 нм относится к $n \rightarrow \pi^*$ переходу, обусловленному наличием в соединение карбонильной группы. Образо-

вание водородной связи карбонильной группы с молекулами растворителя приводит к понижению энергетического уровня n-орбитали и полоса перехода $n \rightarrow \pi^*$ смещается в сторону более коротких волн (гипсохромный сдвиг). В кислой среде неподеленная пара атома кислорода может полностью «присоединить» протон и полоса поглощения, отвечающая $n \rightarrow \pi^*$ переходу, полностью исчезает.

19. о-изомер $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ М; п-изомер $0{,}8 \cdot 10^{-4}$ М (для о-изомера $\varepsilon_{\lambda 1} = 4365$ и $\varepsilon_{\lambda 2} = 273$, а для п-изомера $\varepsilon_{\lambda 1} = 630$ дм^3/моль·см и $\varepsilon_{\lambda 2} = 7442$ дм^3/моль·см

20. $\varepsilon_{max} \cong (4.35 \cdot 10^3 - 4.35 \cdot 10^5)$ дм^3/моль·см.

21. $C_\alpha = 1{,}2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_\beta = 3{,}1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

22. Из уравнения изобары реакции (уравнения Вант-Гоффа) следует, что энтальпия реакции может быть определена по тангесу угла, образованному прямой линией зависимости логарифма термодинамической константы равновесия $\lg K_a$ от обратной температуры $\lg K_p = \varphi(T^{-1})$, по формуле: $\Delta H = -4.575(d\lg K_p/dT^{-1})$. По электронным спектрам поглощения, снятым при разных температурах, определяются концентрации, следовательно константа равновесия K_p и ее температурная зависимость из отношений концентрации одной таутомерной формы к концентрации другой. Если спектры форм перекрываются, необходимо предварительно снять электронные спектры поглощения растворов 4-оксихинолина, содержащих енольную и амидную формы (при разных температурах).

23. $I_0 / I = 2{,}7 \cdot 10^{43} = e^{100}$.

24. Во втором случае можно ожидать новой полосы поглощения (молекула $CH_2 = CH–CH = O$ проявится в спектре двумя переходами, пиками).

25. Возбужденное состояние молекулы бензофенона при дезактивации приводит к заселенности триплетного состояния молекул нафталина, что приводит к возникновению спектра фосфоресценции последнего.

26. Запрет может сниматься при условии:

а) Симметрия молекулы нарушится колебанием атомов. При этом становится возможен d-d переход(вибронный переход). Интенсивность окраски в этом случае будет низкой т.к. вероятность перехода мала. б) Осуществляется межмолекулярный перенос заряда с лиганда на центральный атом, переход $n \rightarrow d$ (с H_2O на М) Окраска в этом случае интенсивная, вероятность перехода большая.

27. Ионы Ni^{+2}, Co^{+2}, Cu^{+2} имеют незаполненные d-орбитали потому в аквакомплексах возможны переходы с переносом заряда $n \rightarrow d$ (с n-орбитали H_2O на d-орбиталь катиона), растворы окрашены. В ионах Zn^{+2}, Cd^{+2} d-орбитали заполнены, таких переходов нет и окраска не наблюдается.

28. Решение: (по приближенной формуле)

$J = \int \alpha(\nu)d\nu = c \int \varepsilon(\sigma)d\sigma \cong c\varepsilon_{max} \cdot$ (ширина) $= 3 \cdot 10^{10}$ см/с 9800 $см^3$/моль·с 11000 $= 3{,}234 \cdot 10^{15}$ $см^2$/моль·с;

$f = J \cdot 4m_e c\varepsilon_0/N_A e^2 = J \cdot k = 3{,}234 \cdot 10^{15}$ $см^2$/моль·с $\cdot$ $[4 \cdot (9{,}11 \cdot 10^{-31}$кг $3 \cdot 10^{10}$ см/с $8{,}854 \cdot 10^{-12}$ $Кл^2/м^2 \cdot Н)/(6{,}022 \cdot 10^{23}$ $моль^{-1}$ $(1{,}602 \cdot 10^{-19}$ $Кл)^2)] =$ $= 2{,}014 \cdot 10^{-4}$.

Ответ: $J = 3{,}234 \cdot 10^{15}$ $см^2$/моль·с ; $f = 2{,}014 \cdot 10^{-4}$. Переход запрещён.

29. Ион Cu^{+2} содержит 9 d-электронов на 5-ти энергетических уровнях (условия задачи). Таким образом, верхний уровень (5-тый) содержит один электрон и может принять еще один е при электронном переходе со 2-го, 3-его и 4-го (дважды вырожденного) уровней. Получим три различные по энергии перехода, три линии в спектре.

30. Решаем систему уравнений 1 – 3 для трех длин волн

$$0{,}74 = 7540C_1 + 1200C_2 + 380C_3 \quad (1)$$

$$0{,}52 = 420C_1 + 1200C_2 + 5400C_3 \quad (2)$$

$$0{,}26 = 450C_1 + 940C_2 + 6300C_3 \quad (3)$$

Отсюда:

$$C_1 = 5{,}6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$C_2 = 2{,}4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$C_3 = 1{,}4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

31. $\varepsilon = A/(C \cdot l) = 3041$ л/(моль·см).

32. $C = A/(\varepsilon \cdot l) = 2.441 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

33. Процент превращения этилциклопентадиена в димер определяется из формулы: $100 - \varepsilon_1/\varepsilon$. При нагревании этилциклопентадиена в течение 0.5; 1.0; 1.5; 2.5 и 4 часов образуется соответственно 17.6, 29.4, 39.7, 51.5 и 67.6 % димера.

34. Для одного моля раствора ацетилацетона $\varepsilon = \varepsilon_1 \cdot (1\text{-}C_2) + \varepsilon_2 \cdot C_2$. Тогда процентное содержание енольной формы равное $[(\varepsilon - \varepsilon_1)/(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)] \cdot 100\%$ составляет 93.3; 79.0 и 15.1% соответственно в гексане, этаноле и воде.

35. $\varepsilon = A/(C \cdot l)$: 27478 ($\lambda_{макс}$= 230 нм); 20608 ($\lambda_{макс}$= 250 нм); 8743 ($\lambda_{макс}$= 290 нм) и 6557 л/(моль·см) при $\lambda_{макс}$= 500 нм.

36. $\varepsilon = A/(C \cdot l)$. ε = 13500 (X), 11700 (Y), 700 и 520 (Z) $дм^3$/(моль·см).

37. В растворителях, способных образовывать с карбонильной группой водородную связь, каким является этанол, наблюдается гипсохромный сдвиг $\lambda_{макс}$ из-за понижения энергетического уровня *n*–орбитали. При подкислении среды полоса поглощения альдегидов может полностью исчезнуть, т.к. неподеленная пара атома кислорода присоединяет протон. Последний факт убедительно доказывает, что данная полоса относится именно к $n \rightarrow \pi^*$ переходу.

38. Введение в бензольное кольцо заместителя приводит к батохромному сдвигу максимума поглощения в УФ-спектрах ароматических систем. Смещение максимума поглощения определяется величиной индукционного эффекта, проявляемого заместителем в отношении бензольного кольца. Поэтому максимум поглощения при $\lambda_{макс}$= 285 нм соответствует метиловому эфиру бензойной кислоты, а при $\lambda_{макс}$= 260 нм — метиловому эфиру фенилуксусной кислоты.

39. Увеличение длины цепи сопряжения приводит к батохромному сдвигу максимума поглощения и значительному возрастанию мольного коэффициента поглощения. При последовательном удлинении цепи сопряжения $\lambda_{макс}$ смещается для простых диеновых углеводородов примерно на 50, 40, 30, 25 и далее на 20 нм для каждой дополнительной двойной связи. Присутствие в диене карбоксильной группы, в данном случае, несколько уменьшает величины сдвига в этой последовательности.

Глава VII

1. А) два; 2, 4; 1:1;
   В) три; 2, 3, 4; 1:1:1;
2. А) два: 2,4; 99,98:0,016 (приближенно).
   В) три; 2; 3; 4; 1:0,016:0,016 (приближенно).
3. Триплет, 1:2:1.
4. Дублет 94, 96, 1:1, для CH_3Br; триплет 172, 174, 176, 1:2:1, для CH_2Br_2 .
5. Дублет 3:1 для CH_3Cl; триплет 6:4:1 для CH_2Cl_2 .

6. Один.

7. В соответствии с законом действующих масс, определяя концентрации изотопных молекул с помощью масс-спектров.

8. Реакция протекает за счет энтропийной составляющей ΔG. В спектре возникает пик смешенного изотопного состава $^{79}Br^{81}Br$.

9. Аналогчно задаче 8.

10. Да.

11. m/e = 13 ($CH_3\bullet \rightarrow e + CH_3^+$); ПИ (R) = D(R–X) + ПП (R^+).

12. $\approx 10^{-3}$ А. $>10^{-3}$.

13. 4,2 10^{-4}.

14. $(CH_3)_3C^+$. Наиболее вероятен разрыв связи у наиболее разветвленного атома углерода.

15. а) пик М+1 соответствует изотопному молекулярному иону, содержащему ^{13}C, поскольку $1{,}1 \times 8 \approx 9\%$.

б) пик с (m/e = 120) принадлежит иону $Ar(CO)(OH)^+$, сателлит соответствует изотопному фрагменту $Ar(CO)(O)^+$ и имеет интенсивность $1{,}1 \times 7 \approx 8\,\%$.

16. Интенсивный пик М+2 (~33% от пика молекулярного иона) определяется наличием ^{37}Cl, поскольку соотношение изотопов ^{35}Cl : ^{37}Cl соответствует 3:1. Пик М+1(за счет ^{13}C) составляет ~ 6% интенсивности молекулярного пика, т.е. 1,1 х 6 ~ 6.

17. С m/e = 31. Связь атомов С – О в большей степени делокализует заряд, поэтому ион $H_2C = OH^+$ более устойчив.

18. См. описание метода.

19. Пользуясь соотношением: ПП (R^+)= D(R - X) + ПИ ($R^\bullet$), где D(R – X) энергия диссоциации молекулы R – X.

20. См задачу 19; нет.

21. С меньшим.

22. В масс-спектре пентанон-2 должны наблюдаться интенсивные пики с m/e 71 ($C_3H_7CO^+$) и с m/e 43 (CH_3CO^+). Для пентанона-3 наиболее интенсивен будет пик с m/e 57 ($C_2H_5CO^+$).

23. В масс-спектре пропил-циклогексана основным (максимальным по интенсивности) будет наблюдаться пик $(C_6H_{11} – C_3H_7)^+$ с m/e = 126.

24. Метилгидроксиламин. $CH_3{-}NH{-}OH$.

25. Да. Полные спектры изомеров будут отличаться из-за устойчивости молекулярного иона.

26. В положении 3 кольца атом углерода имеет повышенную эл.плотность Это обеспечивает эффективную делокализацию заряда соответствующего положительного иона.

27. См. таблицу

Фрагмент	m/e	Интенсивность, относ. ед.
$^{35}Cl^+$	35	140
$^{37}Cl^+$	37	44
$C\ ^{35}Cl^+$	47	234
$C\ ^{37}Cl^+$	49	79
$C\ ^{35}Cl_2^+$	82	242
$C\ ^{35}Cl\ ^{37}Cl^+$	84	155
$C\ ^{35}Cl_3^+$	117	999
$C\ ^{35}Cl_2\ ^{37}Cl^+$	119	981
$C\ ^{35}Cl\ ^{37}Cl_2^+$	121	311
$C\ ^{37}Cl_3^+$	123	31

28. См. таблицу

Фрагмент	m/e	Интенсивность, относ. ед.
$^{35}Cl^+$	35	186
$^{37}Cl^+$	37	58
$C\ ^{35}Cl^+$	47	351
$C\ H\ ^{35}Cl^+$	48	160
$C\ ^{37}Cl^+$	49	122
$C\ H\ ^{37}Cl^+$	50	51
$C\ H\ ^{35}Cl_2^+$	83	999
$C\ H\ ^{35}Cl^{37}Cl^+$	85	636
$C\ H\ ^{37}Cl_2^+$	87	95

29. См. таблицу

Фрагмент	m/e	Интенсивность, относ. ед.
$CH{=}CH{-}CH^+$ (C_3H_3)	39	111
$CH{-}C{=}C{-}CH^+$ (C_4H_2)	50	208

29. *Окончание таблицы*

Фрагмент	m/e	Интенсивность, относ. ед.
$CH_2–C{\equiv}C–CH^+$ (C_4H_3)	51	221
$CH{=}CH–CH{=}CH^+$ (C_4H_2)	52	188
$C_6H_2^+$	74	62
$C_6H_4^+$	76	58
$C_6H_5^+$	77	283
$C_6H_6^+$	78	999
$^{13}C\,^{12}C_5H_6^+$	79	66

Глава VIII

1. d(min) = nλ/2dSinθ при θ = 90, т.е. λ /2; d(max) = $a/(h^2+k^2+l^2)^{1/2}$, т.е. (а).

2. Для ячейки типа I.

3. Рентгенографическая плотность больше, т. к. относится к идеальной (без дефектов) решетке.

4. Выбрать пики с максимальной интенсивностью для каждой фазы, выделить их на рентгенограмме (они не должны совпадать) и использовать соотношение $I_1:I_2:I_3 \sim C_1:C_2:C_3$ где С в %. Точность можно повысить, если сделать калибровки.

5. Количество и соотношение фаз в образце не связано с элементным составом индивидуальной фазы. Для монофазного образца идентификация фазы (нахождение соединения) по рентгенограмме означает определение элементного состава.

6. От форм фактора (F = *f*(Sinθ/λ) и заселенности плоскостей — для МК; от способа приготовления образца (размер кристаллов, давление и т.д.) — для ПК и многих других. Для индицирования имеет значение относительная интенсивность I_i/I_{max}.в рентгенограмме соединения.

7. Δ2θ = 0.24º.

8. Δ2θ = 0.23º.

9. 111: *d* 2.887 Å, 2θ 30.97º; 200: *d* 2.500 Å, 2θ 35.92º.

10. 222: *d* 1.732 Å, 2θ 52.86º; 400: *d* 1.500 Å, 2θ 61.85º.

11. 100, 110, 111, 200, 210, 211, 220; a = 3.835 Å; V = 56,4 $Å^3$.

12. 111, 220, 311, 222, 400, 422, 511; a = 8.393 Å; V = 591,2 Å^3.
13. 111, 200, 220, 311, 222, 400; a = 4.217 Å; V = 75,0 Å^3.
14. 110, 200, 211, 220, 310, 222, 321; a = 3.145 Å; V = 31,4 Å^3.
15. 111, 200, 220, 311, 400, 422, 440; a = 5.720 Å; V = 187.1 Å^3.
16. 28.16, 32.63, 46.82, 55.53, 58.23, 68.37, 75.50º.
17. 27.90, 32.34, 46.38, 45.00, 57.68, 67.68, 74.74º.
18. 121.74º.
19. 25.75º.
20. 37.0º.
21. a = 3.748, b = 2.975, c = 9.360 Å; Z = 2.
22. a = 7.07 Å, KI со структурой типа NaCl; Z = 4.
23. а — I, б — F, в — P, г — C.
24. NH_4Br: 1) структурный тип CsCl: (100) 4.059, (110) 2.870, (111) 2.343, (200) 2.030 Å; 1) структурный тип NaCl: (110) 4.856, (111) 3.965, (200) 3.434, (220) 2.428 Å.
25. a = 5.62 Å; V = 177.5 Å^3; F ячейка

hkl	2Θ, °	d, Å	I, %
1 1 1	32.03	3.245	9
2 0 0	37.15	2.810	100
2 2 0	53.55	1.987	65
3 1 1	63.77	1.695	2
2 2 2	66.97	1.622	21
4 0 0	79.15	1.405	10

26. a = 5.46 Å; V = 163.0 Å^3; F ячейка

hkl	2Θ, °	d, Å	I, %
1 1 1	32.98	3.154	87
2 0 0	38.27	2.731	0.4
2 2 0	55.23	1.931	100
3 1 1	65.85	1.647	32
2 2 2	69.18	1.577	0.3

27. a = 6.59 Å; V = 285.5 Å^3; F ячейка

hkl	2Θ, °	d, Å	I, %
1 1 1	27.23	3.802	18
2 0 0	31.55	3.293	100
2 2 0	45.22	2.328	72

27. *Окончание таблицы*

hkl	2Θ, °	d, Å	I, %
3 1 1	53.59	1.986	9
2 2 2	56.18	1.901	25
4 0 0	65.87	1.646	11
3 3 1	72.67	1.511	4
4 2 0	74.88	1.473	31

28. a = 4.22 Å; V = 74.9 Å^3; F ячейка

hkl	2Θ, °	d, Å	I, %
1 1 1	43.15	2.434	11
2 0 0	50.25	2.108	100
2 2 0	73.81	1.491	56

29. a = 3.94 Å; V = 61.2 Å^3; P ячейка

hkl	2Θ, °	d, Å	I, %
1 0 0	26.26	3.940	30
1 1 0	37.48	2.786	100
1 1 1	46.34	2.275	9
2 0 0	54.05	1.970	17
2 1 0	61.06	1.762	13
2 1 1	67.63	1.609	35
2 2 0	79.97	1.393	11

30. a = 4.05 Å; V = 66.4 Å^3; F ячейка

hkl	2Θ, °	D, Å	I, %
1 1 1	45.02	2.338	100
2 0 0	52.47	2.025	48
2 2 0	77.39	1.432	31

31. a = 4.25 Å; V = 76.9 Å^3; P ячейка

hkl	2Θ, °	d, Å	I, %
1 1 0	34.51	3.017	5
1 1 1	42.61	2.464	100
2 0 0	49.61	2.134	36
2 1 1	61.84	1.742	1

2 2 0	72.79	1.509	35
2 2 1	78.00	1.422	1

Фундаментальные физико-химические константы

Константа	Обозначение	Числовое значение*
Скорость света в вакууме	c	299 792 458 м·с$^{-1}$
Магнитная проницаемость в вакууме	μ_0	$4\pi\times10^{-7}$=12.566 370 614…$\times10^{-7}$ Гн·м$^{-1}$
Диэлектрическая проницаемость вакуума $1/\mu_0c^2$	ε_0	8.854 187 817…$\times10^{-12}$ Ф·м$^{-1}$
Постоянная Планка $h/2\pi$	h ħ	6.626 0693(11)$\times10^{-34}$ Дж·с 1.054 571 68(18)$\times10^{-34}$ Дж·с
Элементарный заряд	e	1.602 176 53(14)$\times10^{-19}$ Кл
Масса покоя электрона	m_e	9.109 3826(16)$\times10^{-31}$ кг
Масса покоя протона	m_p	1.672 621 71(29)$\times10^{-27}$ кг
Отношение массы протона к массе электрона	m_p/m_e	1836.152 672 61(85)
Постоянная тонкой структуры $e^2/4\pi\varepsilon_0\hbar c$	α	7.297 352 568(24)$\times10^{-3}$
Постоянная Ридберга $a^2m_ec/2h$	R_∞	10 973 731.568 525(73) м$^{-1}$
Постоянная Авогадро	N_A	6.022 1415(10)$\times10^{23}$ моль$^{-1}$
Постоянная Фарадея N_A e	F	96 485.3383(83) Кл·моль$^{-1}$
Универсальная молярная газовая постоянная	R	8.314 472(15) Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$
Постоянная Больцмана R / N_A	k	1.380 6505(24)$\times10^{-23}$ Дж·К$^{-1}$
Постоянная Стефана-Больцмана $(\pi^2 / 60)\, k^4 / \hbar^3 c^2$	σ	5.670 400(40)$\times10^{-8}$ Вт·м$^{-2}$·К$^{-4}$
Атомная единица массы 1 а.е.м. = m_u = 1/12m(^{12}C) = = 10^{-3} кг·моль$^{-1}$/N_A	u	1.660 538 86(28)$\times10^{-27}$ кг
Объем 1 моль идеального газа при нормальных условиях (н.у.) T = 273.15 K, P = 101.325 кПа при T = 273.15 K, P = 100 кПа	 V_m V_m	 22.413 995(39)$\times10^{-3}$ м^3·моль$^{-1}$ 22.710 980(40)$\times10^{-3}$ м^3·моль$^{-1}$
Постоянная Лошмидта N_A /V_m	L	2.686 7774(47)$\times10^{25}$·м^3

* В скобках приведены стандартные отклонения этих значений в последних значащих цифрах.

Переводные коэффициенты

1 кал (th) = 4.184 Дж;
1 D = 3.335 641·10^{-30} Кл·м;
1 эВ = 1.602 177·10^{-19} Дж = 96 485.3 Дж/моль;
1 атм = 760 мм рт.ст. (torr) = 101 325 Па = 1.01325 бар.

В соответствии с практикой кристаллографии и спектроскопии межъядерные расстояния выражаются в ангстремах (1Å = 10^{-10} м = = 0,1 нм = 100 пм), а волновые числа – в обратных сантиметрах (1 $см^{-1}$ = = 100 $м^{-1}$).

Коэффициенты перехода от массы к энергии:
1 кг = 8.987 552·10^{16} Дж = 5. 609 589·10^{35} эВ;
1 а.е.м. = 1.492 418·10^{-10} Дж = 931.4940·10^{6} эВ.

Значения газовой постоянной R в различных единицах:
8.314 472 Дж/(моль·K) = 0.082 057 (л·атм)/(моль·град) =
= 62363.67 (мл·мм рт.ст.)/(моль·град) = 1.987 207 кал/(моль·град)

Соотношения между различными единицами измерения энергии

Единица	Эрг	Дж	кал	Вт·ч	эВ
Эрг	1	10^{-7}	2.390·10^{8}	2.778·10^{-11}	6.242·10^{11}
Дж	10^{7}	1	0.239	2.778·10^{-4}	6.242·10^{18}
кал	4.184·10^{7}	4.184	1	1.162·10^{-3}	2.612·10^{19}
Вт·ч	3.600·10^{10}	3600	860.4	1	2.247·10^{22}
эВ	1.602·10^{-12}	1.602·10^{-19}	3.829·10^{-20}	4.450·10^{-23}	1

Десятичные приставки к названиям единиц

Множитель	Приставка	Обозначение
10^{-1}	деци	д
10^{-2}	санти	с
10^{-3}	милли	м
10^{-6}	микро	мк
10^{-9}	нано	н
10^{-12}	пико	п
10^{1}	дека	да
10^{2}	гекто	г
10^{3}	кило	к

10^6	мега	М
10^9	гига	Г
10^{12}	тера	Т

— СОДЕРЖАНИЕ —

Введение 3

ГЛАВА I. Электронный парамагнитный резонанс 6
1.1. Общие сведения 6
1.2. Физические основы электронного парамагнитного резонанса 7
1.3. Тонкая структура спектров ЭПР.
Электрон – электронное взаимодействие 18
1.4. Сверхтонкая структура спектров ЭПР 20
Задачи к теме «Электронный парамагнитный резонанс» 32
Список литературы 43

ГЛАВА II. Ядерный магнитный резонанс 44
2.1. Общие сведения 44
2.2. Физические основы метода 45
2.3. Спектры ядерного магнитного резонанса 49
2.3.1. Химический сдвиг 50
2.3.2. Спин-спиновое расщепление 55
2.3.3. Интегральные сигналы в ЯМР-спектрах 61
2.4. Анализ ЯМР-спектров высокого разрешения 62
2.5. Спектроскопия ЯМР на других ядрах 64
2.6. Динамические процессы 66
2.6.1. Влияние динамических процессов на химические сдвиги 66
Задачи к теме «Ядерный магнитный резонанс» 70
Список литературы 78

ГЛАВА III. Ядерный гамма-резонанс (Мессбауэровская спектроскопия) 79
3.1. Общие сведения 79
3.2. Физические основы метода 80
3.3. Мессбауэровский спектр 84

3.3.1. Основные параметры 84
3.3.2. Химический сдвиг 86
3.3.3. Квадрупольные взаимодействия 91
3.3.4. Магнитные взаимодействия 92
3.4. Принцип действия ЯГР – спектрометра 94
3.5. Применение мессбауэровской спектроскопии 95
Задачи к теме «Ядерный гамма-резонанс» 99
Список литературы 101

ГЛАВА IV. Микроволновая спектроскопия 102
4.1. Общие сведения 102
4.2. Физические основы метода 103
4.3. Микроволновые спектры двухатомных молекул. Вращательные переходы 108
4.4. Интенсивность линий вращательного спектра 114
Задачи к теме «Микроволновая спектроскопия» 117
Список литературы 121

ГЛАВА V. Колебательная спектроскопия 122
5.1. Общие сведения 122
5.2. Физические основы метода 123
5.2.1. Колебательные состояния двухатомных молекул 123
5.2.2. Колебательные состояния многоатомных молекул 128
5.3. Колебательные спектры молекул 131
5.4. Правила отбора 134
5.5. Основные параметры колебательного спектра 137
5.5.1. Концепция групповых частот и молекулярный структурный анализ 137
5.5.2. Интенсивность спектральных линий 144
5.5.3. Ширина спектральных линий 145
5.6. Приложения метода ИК-спектроскопии 145
5.6.1. Идентификация веществ 145
5.6.2. Количественный анализ 146
5.7. Получение (снятие) ИК-спектров 146
Задачи по теме «Колебательная спектроскопия» 148
Список литературы 156

ГЛАВА VI. Электронная спектроскопия 157
6.1. Общие сведения 157
6.2. Физические основы метода 159
6.2.1. Законы поглощения света 159
6.2.2. Принципы регистрации спектров 160
6.2.3. Способы изображения спектров поглощения 160
6.3. Классификация электронных переходов. Связь электронных спектров со строением органических соединений 163
6.4. Правила отбора 168
6.5. Сила осциллятора 169
6.6. Электронный спектр поглощения формальдегида 171
6.7. Электронные переходы с переносом заряда 172
6.8. Колебательная структура и принцип Франка – Кондона 176
6.9. Процессы в электронно-возбужденных состояниях 177
6.10. Модель свободного электрона: применение в органической химии 181
Задачи по теме «Электронная спектроскопия» 183
Список литературы 192

ГЛАВА VII. Масс-спектрометрия 193
7.1. Общие сведения 193
7.2. Физические основы метода 194
7.2.1. Схема масс-спектрометра 194
7.2.2. Ионизация и фрагментация 197
7.2.3. Потенциал ионизации и потенциал появления иона 200
7.3. Расшифровка (интерпретация) масс-спектров 207
Задачи к теме «Масс-спектрометрия» 214
Список литературы 220

ГЛАВА VIII. Рентгенография 221
8.1. Общие сведения 221
8.2. Элементы кристаллографии 223
8.3. Физические основы метода 227
8.3.1. Получение и природа рентгеновских лучей 227
8.3.2. Дифракция на кристалле (метод порошка) 229
8.3.3. Индексы Миллера (hkl) 231
8.3.4. Законы погасания 232

8.3.5. Определение числа формульных единиц в элементарной ячейке соединения 233
8.4. Расшифровка рентгенограмм (метод порошка) 234
8.4.1. Первичная обработка рентгенограммы 235
8.4.2. Идентификация веществ 237
8.4.3. Индицирование рентгенограммы кристалла кубической сингонии 237
8.4.4. Уточнение периодов элементарной ячейки 240
8.4.5. Проверка правильности индицирования рентгенограммы и расчета элементарной ячейки соединения 240
8.4.6. Определение типа решетки Бравэ 241
Задачи по теме «Рентгенография» 242
Список литературы 248

Ответы к задачам 249