

Федеральное агентство по образованию  
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Национальный проект «Образование»  
Инновационная образовательная программа ННГУ. Образовательно-научный центр  
«Информационно-телекоммуникационные системы: физические основы и  
математическое обеспечение»

Л.Г. Пахомов, Н.Г. Черноруков, Е.В. Сулейманов, К.В. Кирьянов

## **Физические методы исследования неорганических веществ и материалов**

*Учебно-методические материалы по программе повышения  
квалификации «Новые материалы электроники и  
оптоэлектроники для информационно-телекоммуникационных систем»*

Нижегород  
2006

*Учебно-методические материалы подготовлены в рамках  
инновационной образовательной программы ННГУ: Образовательно-  
научный центр «Информационно-телекоммуникационные  
системы: физические основы и математическое обеспечение»*

Пахомов Л.Г., Черноруков Н.Г., Сулейманов Е.В., Кирьянов К.В. Физические методы исследования неорганических веществ и материалов. Учебно-методический материал по программе повышения квалификации «Новые материалы электроники и оптоэлектроники для информационно-телекоммуникационных систем». Нижний Новгород, 2006, 84 с.

В учебно-методическом пособии рассмотрены физические методы исследования твердотельных неорганических материалов, наиболее широко применяемые в химической практике. Они позволяют исследовать макроструктуру и фазовый состав соединений (рентгенография поликристаллов), особенности координационного кружения атомов (колебательная спектроскопия), валентные состояния атомов (мёссбауэровская спектроскопия) и природу дефектов структуры веществ (спектроскопия электронного парамагнитного резонанса).

© Пахомов Л.Г., Черноруков Н.Г., Сулейманов Е.В., Кирьянов К.В.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
Глава 1. Рентгенография поликристаллических неорганических материалов	8
1.1. Общие положения	8
1.2. Первичная обработка рентгенограммы	8
1.3. Идентификация веществ	12
1.4. Индицирование рентгенограммы кристалла кубической сингонии	13
1.5. Уточнение периодов элементарной ячейки	17
1.6. Проверка правильности индицирования рентгенограммы и расчета периодов элементарной ячейки	19
1.7. Определение числа формульных единиц в элементарной ячейке	19
1.8. Определение типа ячейки Бравэ	21
Литература к главе 1	21
Глава 2. Колебательная спектроскопия	22
2.1. Общие положения	22
2.2. Физические основы метода	23
2.2.1. Колебательные состояния двухатомных молекул	23
2.2.2. Колебательные состояния многоатомных молекул	26
2.3. Колебательные спектры молекул	30
2.4. Правила отбора	31
2.5. Основные параметры колебательных спектров	33
2.5.1. Концепция групповых частот и структурный анализ	34
2.5.2. Интенсивность спектральных линий	36
2.5.3. Ширина спектральных линий	36
2.6. Идентификация веществ	37
2.7. Количественный анализ	37
Приложение	38
Литература к главе 2	41
Глава 3. Мессбаэровская спектроскопия	42
3.1. Общие положения	42
3.2. Физические основы метода	42
3.3. Мессбаэровский спектр. Основные параметры	47
3.3.1. Химический сдвиг	48
3.3.2. Квадрупольное взаимодействие	53

3.3.3. Магнитное взаимодействие	55
3.4. Принцип действия прибора	57
3.5. Применение Мессбауэровской спектроскопии	59
Приложения	60
Литература к главе 3	61
Глава 4. Электронный парамагнитный резонанс	62
4.1. Общие положения	62
4.2. Физические основы метода ЭПР	63
4.3. Тонкая структура спектров ЭПР. Электрон-электронное взаимодействие	70
4.4. Сверхтонкая структура спектров ЭПР	71
Литература к главе 4	83

## ВВЕДЕНИЕ

К началу XXI века современная химическая наука достигла значительных высот в своем развитии. Более 100 Нобелевских премий в области химии живого, биохимии, медицинской химии, химии новых материалов и новых методов исследования являются ярким подтверждением значимости химической науки в научно-техническом прогрессе, в обеспечении человечества новыми материалами, новыми лекарственными препаратами, новыми источниками энергии, новыми технологиями практически во всех сферах человеческой деятельности. Химическая наука все в большей степени переходит от качественного описания к количественному расчету, приобретая все черты точной науки. Достижения человечества в области химии были бы невозможны без современных физических методов исследования, которые стали необходимым и обязательным инструментом каждого химика-исследователя и химика технолога. XXI век без приувеличения можно назвать веком нанотехнологий. Перевод различных технологических процессов на атомный уровень обеспечивает недостижимые другими методами новые физические и химические свойства, новые технологические характеристики и эксплуатационные параметры практически во всех разделах науки и отраслях промышленности. Нанотехнология – это переход человечества на качественно новый уровень развития, обеспечивающий уже сегодня каждого из нас такими материалами, существование которых еще вчера казалось невозможным. Новые материалы и их новые уникальные свойства требуют и новых методов исследования. Физической сущностью большой группы методов исследования является взаимодействие электромагнитного излучения с веществом. Широкий диапазон энергий электромагнитного излучения, от десятков мегаэлектронвольт гамма-излучения до тысячных долей электронвольта в радиочастотном диапазоне, позволяет получать информацию о составе, структуре, электронном строении, как отдельных атомов, так и молекул различного уровня сложности, включая и макровещество молекулярного и надмолекулярного строения.

Среди физических методов исследования, основанных на взаимодействии излучения с веществом, рентгенография насчитывает почти столетнюю историю и является, вероятно, наиболее широко используемым методом идентификации различных фаз, включая кристаллографическую и структурную идентификацию различных сложных и простых веществ. Внедрение в практику работы современных рентгеновских установок, сцинтилляционных счетчиков, компьютерных методик обработки полученной информации существенно расширили границы чувствительности, увеличили надежность фазовой идентификации и возможность анализа структуры в самых сложных случаях.

Метод колебательной спектроскопии также относится к числу физических методов исследования, основанных на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом, но уже в инфракрасном (ИК-спектроскопия) или видимом (КР-спектроскопия) диапазоне. По своей информативности, универсальности, доступности и простоте метод колебательной спектроскопии относится к числу наиболее часто и широко используемых методов исследования для качественной и количественной идентификации веществ по эталонным спектрам известных соединений, структурно-группового анализа функционального состава химических частиц, оценки симметрии, а также фактор-группового анализа строения соединений в любом агрегатном состоянии.

Другим физическим методом исследования, основанным на взаимодействии гамма-излучения с веществом, является так называемая гамма-резонансная или мессбауэровская спектроскопия. Несмотря на то, что в основе ядерной гамма-резонансной (ЯГР) спектроскопии лежит взаимодействие гамма-излучения с атомным ядром, этот метод позволяет получать информацию о валентном состоянии атомов в химическом соединении, степени окисления атомов, полярности связей. Особенно эффективно применение ЯГР-спектроскопии в физике и химии твердого тела. Экспериментальная простота и уровень методического обеспечения этого метода позволяют использовать его для решения различных прикладных задач, в частности, геохимии, археологии, аналитической химии и других науках.

Электронный парамагнитный резонанс, представленный в данном учебно-методическом пособии как физический метод, содержит в своей основе взаимодействие электромагнитного излучения микроволнового диапазона с веществом, содержащим электроны с неспаренными спинами. Такой вид взаимодействия электромагнитного излучения с веществом называется электронным парамагнитным резонансом (ЭПР), иногда электронным спиновым резонансом (ЭСР) или электронным магнитным резонансом. Объектами исследования с использованием метода ЭПР являются только парамагнитные вещества. Несмотря на это ограничение, значение метода ЭПР в химических исследованиях трудно переоценить. Метод ЭПР очень чувствителен к крайне малым количествам парамагнитных веществ, и является единственным методом прямого наблюдения неспаренных электронов. С помощью этого метода были получены доказательства делокализации электронов в различных химических объектах, а тонкая и сверхтонкая структуры спектров ЭПР позволяют получать информацию о распределении плотности неспаренного электрона между атомами в молекуле и ее строении. Анализируя спектры ЭПР в процессе протекания различных химических реакций, можно исследовать природу промежуточных соединений и изучать механизм реакций. Особенно важен и

незаменим метод ЭПР при изучении новых материалов, исследовании их магнитных характеристик, изучении явлений ферромагнетизма и антиферромагнетизма.

В целом предлагаемые в данном пособии к изучению физические методы исследования – рентгенография, колебательная спектроскопия, мессбауэровская спектроскопия и электронный парамагнитный резонанс, относятся к числу наиболее востребованных в химических исследованиях в силу их универсальности, доступности и простоты. Владение этими методами должно являться неотъемлемой частью в системе подготовки высококвалифицированного химика-исследователя.

# ГЛАВА 1. РЕНТГЕНОГРАФИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

## 1.1. Общие положения

Одним из методов идентификации и изучения строения кристаллических веществ, представляющих собой поликристаллические тела или порошки, является метод рентгенографии («метод порошка» [1]). В процедуре расшифровки рентгенограммы можно выделить пять основных этапов:

1. первичная обработка рентгенограммы,
2. идентификация вещества,
3. определение сингонии кристалла и индцирование рентгенограммы,
4. расчет и уточнение периодов элементарной ячейки,
5. проверка правильности расчетов.

В общем случае метод позволяет определить сингонию кристаллической решетки соединения и параметры (периоды) его элементарной ячейки. Кроме того, возможна постановка специальных задач: определение типа ячейки Бравэ, числа формульных единиц в элементарной ячейки, 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. Приёмы, особенности расшифровки рентгенограмм кристаллов средних и низших сингоний детально описаны в монографии [1]. Читателю, заинтересовавшемуся этим вопросом, полезно будет познакомиться также и литературой [2-4], указанной в конце пособия, там же подробно описан рентгенофазовый анализ многокомпонентных образцов.

## 1.2. Первичная обработка рентгенограммы

В настоящее время регистрация дифракционной картины от порошковых образцов и поликристаллов, как правило, производится с помощью автоматических дифрактометров. Пример получаемой при этом рентгенограммы приведен на рис. 1.1.

Горизонтальная ось (параллельно перфорации диаграммной ленты) соответствует дифракционному углу  $2\theta^\circ$ . Каждому целому значению углов отвечают вертикальные штрихи, оставляемые пером самописца через равные промежутки (в нашем примере - через 10 мм). Значение угла увеличивается справа налево.

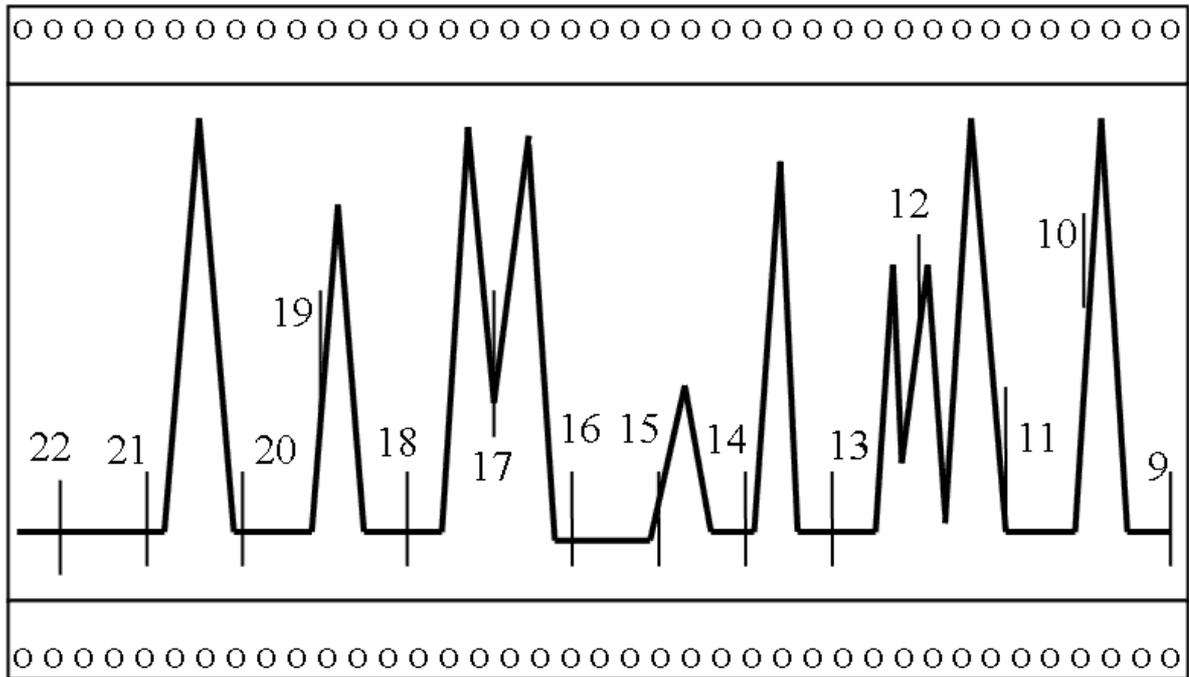


Рис. 1.1. Пример рентгенограммы поликристаллического образца

Для точного ( $\pm 0.05^\circ$ ) определения положения максимума дифракции необходимо приложить метрическую линейку к рентгенограмме, как показано на рис.1.2а и измерить расстояние от вершины рефлекса 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.2а:  $2\theta = 20.55^\circ$ .

В методе порошка в качестве интенсивности максимумов дифракции принимают их высоту (на рис.1.2б это отрезок I). Для её определения необходимо измерить расстояние от линии, соединяющей начало и окончание рефлекса (линия фона), до его вершины. Измерения достаточно проводить с точностью  $\pm 5$  мм.

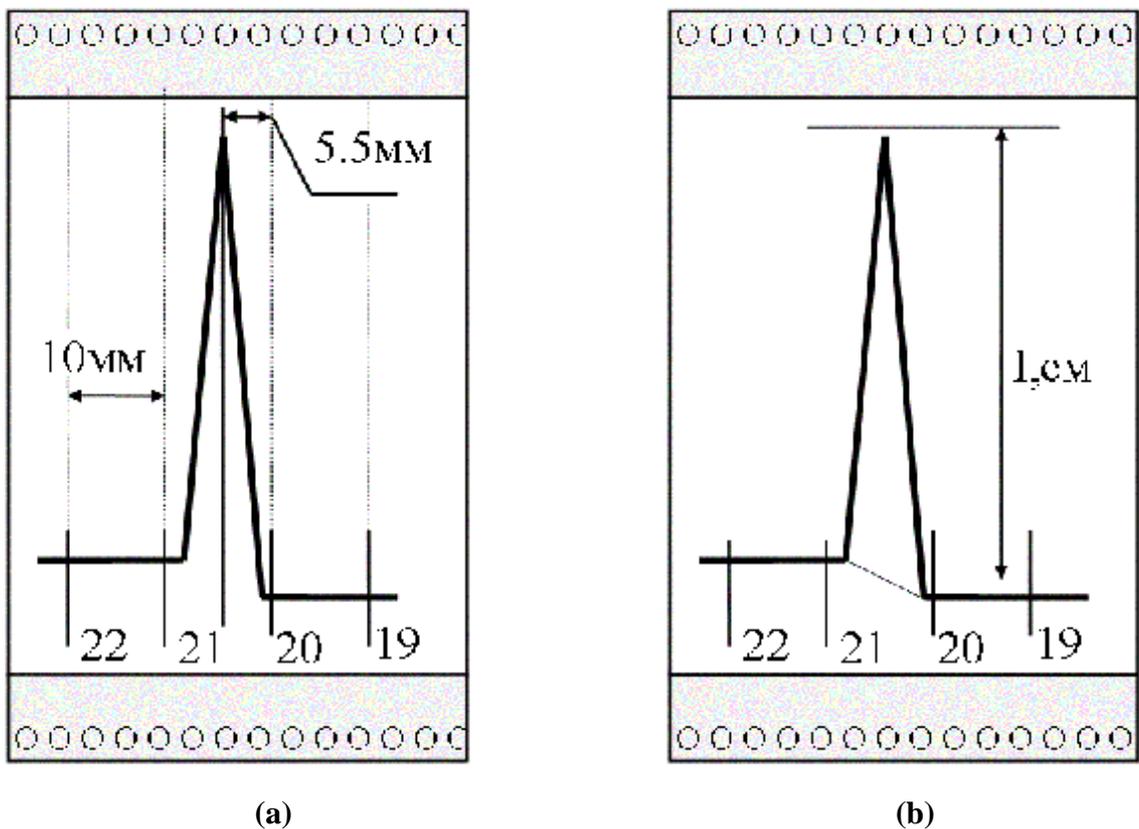


Рис. 1.2. Методы определения значения угла (а) и интенсивности (б) дифракционного максимума

Полученные значения углов дифракционных максимумов ( $2\theta^\circ$ ) и их высоты (в сантиметрах) следует свести в таблицу, подобную табл.1.1., где приведены результаты промера рентгенограммы хлорида натрия.

Таблица 1.1. Результаты обработки и индирования  
рентгенограммы хлорида натрия ( $\lambda = 1.79085 \text{ \AA}$ )

№ п/п	$2\theta^\circ$	$d_{\text{эксп.}}$ $\text{\AA}$	$I$ см	$I/I_0$ %	$h^2+k^2+l^2$ ( $Q^2$ )	hkl	$a_i$ $\text{\AA}$	$d_{\text{рас.}}$ $\text{\AA}$	$\Delta d$ $\text{\AA}$
1	31.90	3.258	3.0	6	3	111	5.644	3.257	0.001
2	36.95	2.826	50.0	100	4	200	5.651	2.821	0.005
3	53.30	1.996	23.0	46	8	220	5.646	1.995	0.001
4	63.50	1.702	1.0	2	11	311	5.644	1.701	0.001
5	66.70	1.629	7.0	14	12	222	5.642	1.629	0
6	78.75	1.411	5.5	11	16	400	5.646	1.411	0
7	90.85	1.257	5.0	10	20	420	5.622	1.262	0.005

Каждый из таких дифракционных максимумов соответствует отражению от того или иного семейства узловых плоскостей, характеризуемых своим набором индексов Миллера (hkl) и межслоевым расстоянием (d). Взаимосвязь между этими величинами и параметрами элементарной ячейки (a, b, c,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) устанавливается в виде *квадратичных форм*. Например, для кристаллов с кубической элементарной ячейкой, у которой a=b=c и  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

Положение максимума на дифрактограмме (значение угла  $2\theta^\circ$ ) и значение межслоевого расстояния (d) задаётся формулой Вульфа-Брэгга:

$$2 \cdot d \cdot \sin\theta = \lambda$$

В этом выражении кроме структурной характеристики *d* фигурирует еще и длина волны используемого рентгеновского излучения ( $\lambda$ ). В зависимости от того, из какого металла изготовлен анод рентгеновской трубки, величина *I* может принимать те или иные значения. По этой причине рентгеновские дифрактометры, оснащенные трубками с разными анодами, будут выдавать для одного и того же вещества внешне схожие рентгенограммы, но при этом будет иметь место систематический сдвиг рефлексов в зависимости от значения *I* в сторону либо больших, либо меньших углов. Это обстоятельство осложняет сравнение рентгенограмм, записанных в разных лабораториях. Для того, чтобы этого избежать, значения полученных углов ( $2\theta^\circ$ ) пересчитывают в значения  $d_{\text{экс}}$  по формуле Вульфа-Брэгга.

Запись используемой в качестве примера рентгенограммы хлорида натрия была выполнена с применением рентгеновского излучения с длиной волны  $\lambda=1.79085\text{Å}$  (CoK $\alpha$ -излучение), и рассчитанные с учетом этого значения ( $d_{\text{экс}}$ ) приведены в табл. 1.1.

Следующее действие состоит в приведении интенсивности дифракционных максимумов к 100-бальной шкале, т.к. абсолютное значение высоты существенно зависит от выставленного предела чувствительности регистрирующего устройства, интенсивности исходного рентгеновского пучка и т.д. Для этого высоту наибольшего рефлекса принимают за 100%, высоты всех остальных (в %) рассчитывают методом пропорции. Например, для хлорида натрия: если высота первого максимума – 3 см, а высота наибольшего – 50 см, тогда:  $I/I_0=3 \times 100/50=6\%$ .

Аналогичным образом получают значения относительной интенсивности всех остальных рефлексов (табл.1.1). На этом завершается первый этап работы с рентгенограммой.

### 1.3. Идентификация веществ

Идентификация кристаллических веществ с помощью метода рентгенографии основана на том, что индивидуальность кристаллической структуры соединения обуславливает индивидуальный вид его рентгенограммы. Под индивидуальностью подразумевается определенное число дифракционных максимумов в заданном угловом интервале и их фиксированное положение на рентгенограмме, а также определённая интенсивность этих рефлексов. Практически нет соединений, рентгенограммы которых совпадали бы полностью. Наиболее часто приходится решать задачи следующего типа. Допустим, что мы записали с некоего поликристаллического образца рентгенограмму, представленную в табл.1.1. В зависимости от ситуации перед нами может стоять задача либо выяснить, является ли это вещество, например, хлоридом натрия, либо определить, что это за вещество.

В настоящее время подобные задачи, как правило, решают с помощью картотеки рентгенограмм JCPDS-ASTM, составленной и постоянно пополняемой Международным центром дифракционных данных (ICDD). Каждому веществу в этой картотеке присвоен номер формата [\*\*\_\*\*\*\*] (например, 12-345), где первое число - это номер раздела (бокса), второе - непосредственный номер вещества в разделе. На индивидуальную карточку каждого вещества заносится его рентгенограмма (значения межплоскостных расстояний, отвечающих рефлексам, их интенсивность и соответствующие им индексы Миллера), библиографическое описание источника данной информации, цвет вещества, параметры элементарной ячейки и т.д. На базе этой картотеки составлены указатели для поиска рентгенограммы вещества по его химической формуле, идентификации вещества по наиболее интенсивным линиям на его рентгенограмме и некоторые другие. В большинстве современных лабораторий имеется компьютерный вариант данной картотеки (PDF-1, PDF-2), снабжённой возможностью автоматического поиска.

Дифракционный поисковый файл составлен по следующему принципу. Для каждого вещества взяты восемь наиболее интенсивных максимумов на его рентгенограмме и из них сформирована подборка, фрагмент которой приведен ниже:

2.83 <sub>7</sub>	1.87 <sub>x</sub>	2.51 <sub>8</sub>	0.95 <sub>8</sub>	0.94 <sub>8</sub>	0.90 <sub>8</sub>	1.29 <sub>7</sub>	1.23 <sub>7</sub>	WC	5-728
2.82 <sub>7</sub>	2.60 <sub>6</sub>	2.48 <sub>x</sub>	1.63 <sub>4</sub>	1.48 <sub>4</sub>	1.91 <sub>3</sub>	1.38 <sub>3</sub>	1.36 <sub>1</sub>	ZnO	5-664
2.82 <sub>x</sub>	1.99 <sub>6</sub>	1.63 <sub>2</sub>	3.26 <sub>1</sub>	1.26 <sub>1</sub>	1.15 <sub>1</sub>	1.41 <sub>1</sub>	0.89 <sub>1</sub>	NaCl	5-628
2.81 <sub>x</sub>	1.90 <sub>8</sub>	3.05 <sub>7</sub>	2.72 <sub>6</sub>	1.73 <sub>4</sub>	1.56 <sub>4</sub>	3.22 <sub>3</sub>	1.00 <sub>1</sub>	CuS	6-464
2.77 <sub>9</sub>	1.54 <sub>8</sub>	2.49 <sub>x</sub>	3.09 <sub>5</sub>	1.79 <sub>5</sub>	1.58 <sub>5</sub>	1.02 <sub>5</sub>	2.36 <sub>4</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	16-154
2.67 <sub>x</sub>	1.89 <sub>6</sub>	3.09 <sub>3</sub>	1.54 <sub>2</sub>	1.19 <sub>1</sub>	1.16 <sub>1</sub>	1.34 <sub>1</sub>	1.09 <sub>1</sub>	KF	4-726
2.61 <sub>4</sub>	2.78 <sub>4</sub>	2.45 <sub>x</sub>	1.90 <sub>2</sub>	1.60 <sub>2</sub>	1.47 <sub>2</sub>	1.37 <sub>2</sub>	1.34 <sub>1</sub>	Mg	4-770
2.57 <sub>6</sub>	1.57 <sub>6</sub>	2.22 <sub>x</sub>	1.34 <sub>2</sub>	0.99 <sub>2</sub>	0.91 <sub>2</sub>	1.28 <sub>1</sub>	0.86 <sub>1</sub>	MnO	7-230
2.52 <sub>x</sub>	2.32 <sub>9</sub>	2.53 <sub>5</sub>	1.87 <sub>3</sub>	1.50 <sub>2</sub>	1.37 <sub>2</sub>	1.41 <sub>2</sub>	0.0 <sub>1</sub>	CuO	5-661
2.45 <sub>x</sub>	2.61 <sub>4</sub>	2.78 <sub>4</sub>	1.90 <sub>2</sub>	1.60 <sub>2</sub>	1.47 <sub>2</sub>	1.37 <sub>2</sub>	1.34 <sub>1</sub>	Mg	4-770

Каждая строка соответствует тому или иному веществу. В первую колонку поочередно выносятся характеристики всех восьми линий каждого вещества (значение  $d$  [Å], подстрочным индексом указывается интенсивность по 10-бальной шкале: x -100%, 9 – 90%, 8 – 80% ...), во всех остальных колонках каждой строки линии выстроены в порядке убывания их интенсивности. Таким образом, если соединение-эталон имеет на рентгенограмме не менее восьми рефлексов, то оно встретится в указателе восемь раз (в восьми строках). В этом же указателе в девятой и десятой колонках приведены химическая формула эталона и номер его карточки.

Как видно из подборки, в первой колонке линии выстроены в порядке убывания значения межплоскостного расстояния, что позволяет весьма быстро проводить идентификацию индивидуальных соединений. Для этого необходимо выбрать одну из наиболее интенсивных линий на рентгенограмме анализируемого вещества и найти строку соответствующего ей значения  $d$  в первой колонке, после чего - проверить совпадение значений  $d$  и интенсивностей всех остальных линий. При этом надо учитывать погрешность определения вами  $d$  и существенную зависимость интенсивности рефлексов от условий записи рентгенограммы. Для  $d$  допустимо расхождение  $\pm 0,01\text{Å}$ , для  $(I/I_0)$  -  $\pm 20\%$ . Если совпадения во второй - восьмой колонках не наблюдается, то необходимо перейти к следующей строке (с тем же  $d$ ) и повторить процедуру сравнения по всем линиям. После нахождения необходимого эталона целесообразно сверить все остальные линии записанной рентгенограммы и приведенной для эталона в его карточке.

#### 1.4. Индексирование рентгенограммы кристалла кубической сингонии

Индексирование рентгенограммы - это процедура присвоения дифракционным максимумам индексов Миллера (hkl). В зависимости от того, сколь велик объем дополнительной информации о структуре исследуемого вещества, можно выделить несколько приёмов индексирования.

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. Наиболее простым является графический способ проверки. Его суть становится понятна при анализе соответствующей квадратичной формы:

$$a=d\sqrt{h^2 + l^2 + k^2}$$

Исходя из неё, для каждого семейства плоскостей,  $a$ , следовательно, и рефлексов, характеризуемых своим набором  $(hkl)$ , можно построить график зависимости между периодом решетки  $a$  и межплоскостным расстоянием  $d$ . Это будет уравнение прямой вида  $y=Q\cdot x+R$ , где  $y$  по смыслу это – период элементарной ячейки ( $a$ ),  $x$  – это межплоскостное расстояние ( $d$ ),  $Q = \sqrt{h^2 + l^2 + k^2}$ ,  $R=0$ .

Для построения необходимого графика, используя все возможные сочетания  $(hkl)$  (табл.1.2), наносят на координатную плоскость все соответствующие тем или иным наборам  $(hkl)$  прямые, как показано на рис.1.3.

Далее, для решения обсуждаемой задачи берут полоску бумаги (рис.1.3) и на ее верхнем крае отмечают черточками в масштабе оси абсцисс общего графика  $a=f(d)$  значение межплоскостных расстояний, отвечающих первым семи - десяти рефлексам рентгенограммы. Затем полоску совмещают с осью абсцисс и медленно перемещают вверх, следя за параллельностью смещения и совпадением ноля полоски с осью ординат (рис.1.3). 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  $\sim 30\text{\AA}$ , то это означает, что кристалл принадлежит более низкой сингонии или на одной из стадий обработки рентгенограммы была совершена ошибка.

Например, в случае рентгенограммы хлорида натрия полное совмещение меток и линий графика наблюдается при значении  $a \cong 5.6 \text{\AA}$ .

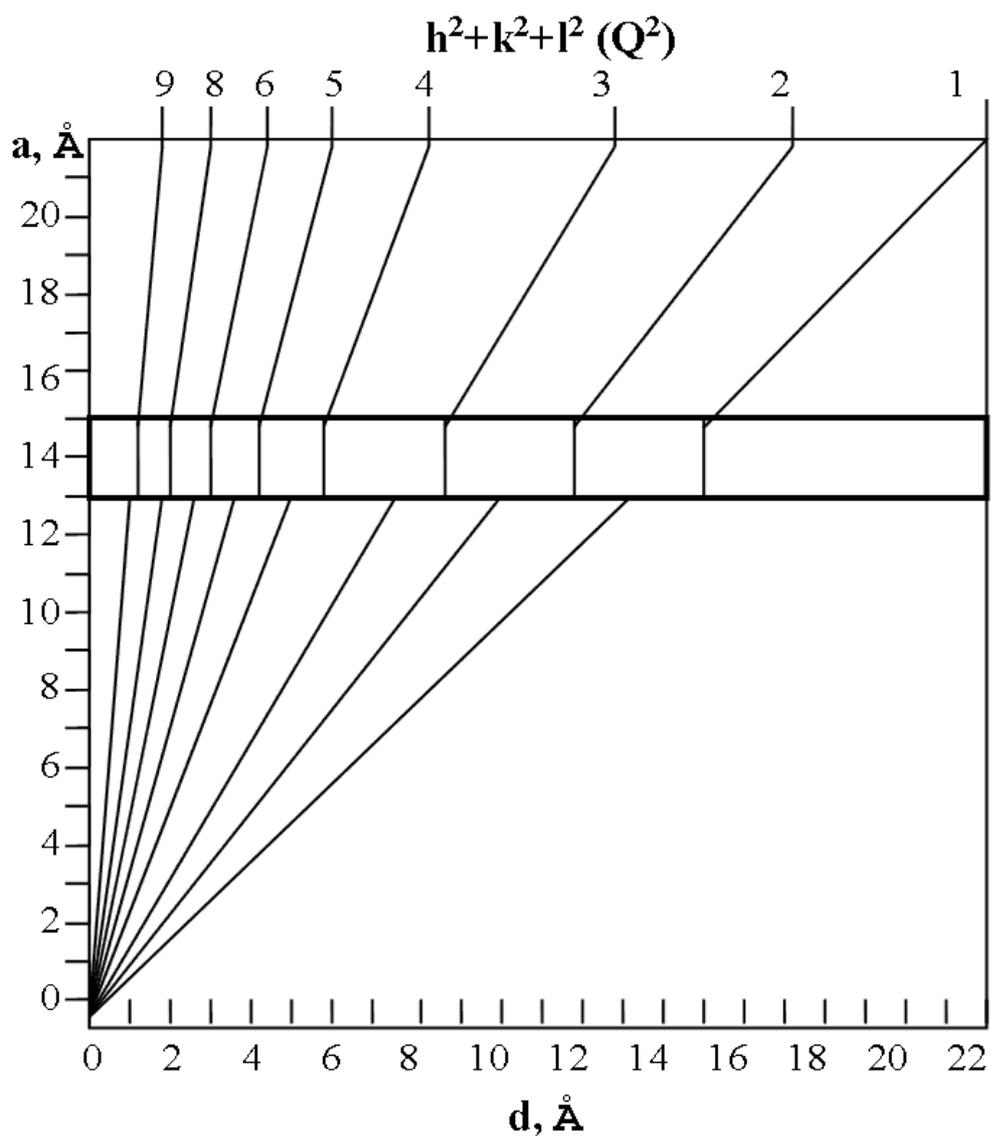


Рис. 1.3. График для индирования рентгенограмм кристаллов кубической сингонии

После того, как добились совмещения штрихов на полоске и линий на графике, необходимо записать в табл.1.1. значения  $Q^2=(h^2+k^2+l^2)$ , отвечающие совпадающим штрихам и линиям. Раскрыть значение  $Q^2$  до значений  $(hkl)$  можно по табл.1.2.

Таблица 1.2. 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	1.000			440	32	5.657	*	*
110	2	1.414	*		522,441	33	5.745		
111	3	1.732		*	530,433	34	5.831	*	
200	4	2.000	*	*	531	35	5.916		*
210	5	2.236			600,442	36	6.000	*	*
211	6	2.449	*		670	37	6.083		
220	8	2.828	*	*	611,532	38	6.164	*	
300,221	9	3			620	40	6.325	*	*
310	10	3.162	*		621,443	41	6.403		
311	11	3.317		*	541	42	6.481	*	
222	12	3.464	*	*	533	43	6.557		*
320	13	3.606			622	44	6.633	*	*
321	14	3.742	*		630,542	45	6.708		
400	16	4.000	*	*	631	46	6.782	*	
410,322	17	4.123			444	48	6.928	*	*
411,330	18	4.243	*		700,632	49	7.000		
331	19	4.359		*	710,550,543	50	7.071	*	
420	20	4.472	*	*	711,551	51	7.141		*
421	21	4.583			640	52	7.211	*	*
332	22	4.690	*		720,641	53	7.280		
422	24	4.899	*	*	721,633,552	54	7.348	633	
500,430	25	5.000			642	56	7.483	*	*
510,431	26	5.099	*		722,544	57	7.550		
511,333	27	5.196		*	730	58	7.616	*	
520,432	29	5.385			731,553	59	7.681		*
521	30	5.477	*		650,643	61	7.810		

Для определения индексов остальных рефлексов рассчитывают более точно значения  $a_i$  (табл.1.1.) по формуле:

$$a=d \cdot \sqrt{h^2 + l^2 + k^2}$$

Полученные значения усредняют. Затем по той же формуле

$$h^2+k^2+l^2 = a^2/d^2,$$

подставляя усредненное значение периода  $a$  и межплоскостные расстояния непроиндексированных рефлексов, вычисляют значения  $Q^2$  (округленные до целых чисел), и по ним - недостающие (hkl) . На этом индексирование считается завершенным.

Другим способом индексирования является метод структурной аналогии. Для его реализации необходимо подобрать вещество, рентгенограмма которого была бы, во-первых, проиндексирована ранее, во-вторых, - качественно подобна рентгенограмме исследуемого соединения.

Последнее возможно в том случае, когда оба вещества изоструктурны или являются структурными аналогами. Таковое наблюдается, как правило, у соединений с одинаковой общей химической формулой или близких по химическому составу.

В рассматриваемом случае таковыми являются хлориды натрия, калия и рубидия, то есть, если бы у нас теперь возникла необходимость проиндексировать рентгенограмму хлорида калия, то мы могли бы воспользоваться методом структурной аналогии. Соединения NaCl и KCl имеют одинаковую общую формулу AIBVII (AI- Na ,K; BVII- Cl). Их рентгенограммы подобны, с той лишь разницей, что рефлексy на рентгенограмме KCl смещены в область меньших дифракционных углов по сравнению с рефлексами на рентгенограмме NaCl. Причину этого легко понять, посмотрев на формулы:  $d = a / \sqrt{h^2 + l^2 + k^2}$  и  $\sin\theta = \lambda / 2d$ . Индексы (hkl) соответствующих рефлексов одни и те же, но значение периода a решетки KCl больше из-за большего размера ионов калия (см. рис.1.4).

Таким образом, найдя рентгенографический прототип изучаемому веществу, можно утверждать с большой долей вероятности, что они - структурные аналоги. Причем, если имеется информация о том, как устроена структура эталона (NaCl), то эти данные будут справедливы и для изучаемого объекта (KCl). Процедура индексирования в этом случае состоит в перенесении индексов (hkl) с рефлексов рентгенограммы NaCl на соответствующие рефлексы KCl.

Достоинство этого метода состоит в том, что он может быть использован и при изучении кристаллов средних и низших сингоний, и тогда он является наиболее удобным и точным после рентгеноструктурного анализа. Его недостатки - это необходимость обращаться к картотеке рентгенограмм эталонов и наличие определенного опыта при поиске нужного эталона, поскольку современная картотека насчитывает более ста тысяч рентгенограмм.

### **1.5. Уточнение периодов элементарной ячейки**

Приближенное графическое определение и расчет периода решетки кубического кристалла были описаны в предыдущем разделе. Очевидно, что кристалл характеризуется каким-то единственным значением периода. Тот разброс, который наблюдается при расчете по отдельным рефлексам, объясняется погрешностями записи дифрактограммы, измерения положения максимумов и т.д. Значение периода, который максимально близок к истинному, в случае кубической сингонии можно рассчитать как среднее арифметическое по всем рефлексам:

$$\bar{a} = \frac{\sum_{i=1}^n a_i}{n}$$

, где:

$a_i$  - значение периода, рассчитанное по отдельному рефлексу,

$n$  - количество рефлексов, взятых для уточнения.

Среднее квадратичное среднего арифметического вычисляют по формуле:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (\bar{a} - a_i)^2}{n(n-1)}}$$

Для доверительной вероятности  $P=0.95$  (числа степеней свободы  $f=n-1$ ) определяем по табл.1.3 коэффициент Стьюдента ( $t_{P,f}$ ), и рассчитываем значение доверительного интервала  $\Delta a = t_{P,f} \cdot S$ , которое округляем до одной значащей цифры,  $\bar{a}$  округляем до того же разряда, что и  $\Delta a$ . Представляем результат в следующем виде:

$$a = (\bar{a} \pm t_{P,f} \cdot S)$$

Например, расчет по рассматриваемой рентгенограмме NaCl дает следующий результат:

$$a = (5.642 \pm 0.008) \text{ \AA}, (n=7, P=0.95)$$

В заключение этого раздела отметим, что в настоящее время уточнение периодов элементарной ячейки проводится, как правило, методом наименьших квадратов, который реализован в виде программы для компьютера.

Таблица 1.3. 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
f	11	12	14	16	18	20	30	40	60	>60
$t_{0.95}$	2.20	2.18	2.15	2.12	2.10	2.09	2.04	2.02	2.00	1.96

## 1.6. Проверка правильности индирования рентгенограммы и расчета периодов элементарной ячейки

Для проверки правильности индирования рентгенограммы необходимо рассчитать значения межплоскостных расстояний, используя полученный в предыдущем разделе результат  $a = (\bar{a} \pm \Delta a)$  и соответствующие значения  $(hkl)$ . Расчет выполняется по уже знакомой формуле

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Результаты расчета заносятся в общую таблицу (табл.1.1.). Критерием качества индирования и расчета  $a$  является степень совпадения экспериментальных и вычисленных значений межплоскостных расстояний ( $d_{\text{эксп.}}$ ,  $d_{\text{рас.}}$ ). Если значения  $d$  выражены в ангстремах ( $\text{\AA}$ ), то результаты индирования, в общем случае, можно считать удовлетворительными при выполнении условия:

$$\Delta d = |d_{\text{эксп.}} - d_{\text{рас.}}| \leq 0.005 \text{\AA}$$

## 1.7. Определение числа формульных единиц в элементарной ячейке соединения

Как вы знаете, в химической формуле кристаллического соединения с помощью минимальных целочисленных коэффициентов указывается соотношение атомов в структуре. С учетом этого число формульных единиц показывает, на сколько надо умножить стехиометрические коэффициенты в формуле, чтобы определить количество атомов того или иного элемента, приходящихся на одну элементарную ячейку. Обозначается оно, как правило, буквой  $Z$ . Например, если Вы посмотрите на изображение фрагмента структуры хлорида натрия (рис. 1.4), отвечающего одной элементарной ячейке, то увидите, что в ней атомы натрия занимают 8 позиций с долей  $1/8$  (такой атом на  $1/8$  принадлежит рассматриваемой ячейке) и 6 позиций - с долей  $1/2$ , т.е. для атомов натрия  $Z = 8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 4$ . В случае атомов хлора  $Z = 12 \cdot 1/4 + 1 = 4$ . Таким образом, число формульных единиц в элементарной ячейке хлорида натрия равно четырем.

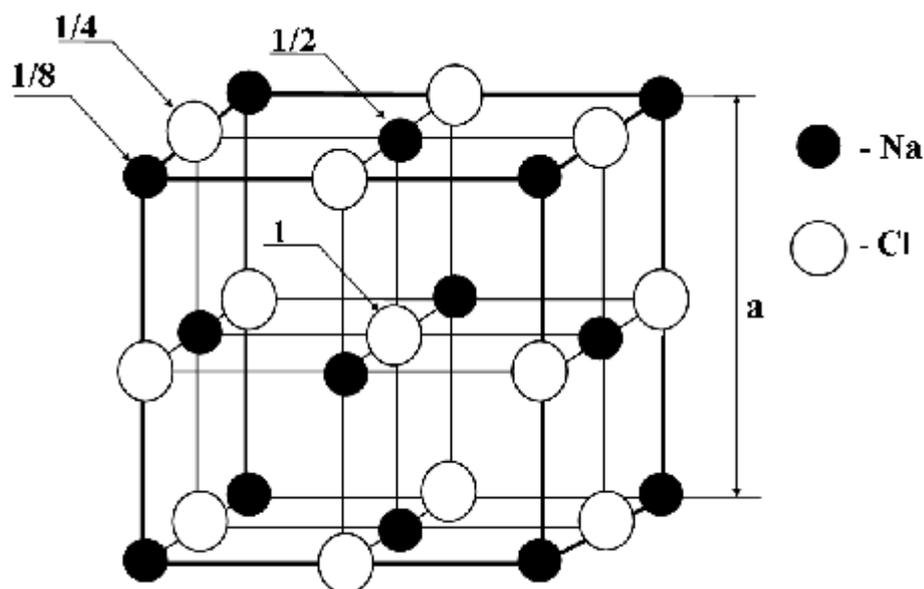


Рис. 1.4. Элементарная ячейка структуры хлорида натрия (над стрелками указана доля позиции)

Эта величина является одной из ключевых в описании кристаллической структуры. Рассчитав параметр элементарной ячейки, целесообразно и возможно определить значение  $Z$ . Вычисление проводится по формуле:

$$Z = \frac{\rho \cdot V}{M \cdot 1.66}$$

, где:  $\rho$  - плотность вещества ( $\text{г/см}^3$ ),

$V$  - объём элементарной ячейки ( $\text{Å}^3$ ),

$M$  - молярная масса вещества ( $\text{г/моль}$ ).

Плотность вещества определяют экспериментально. Объём кубической элементарной ячейки  $V=a^3$ . Полученное при расчете значение  $Z$  округляют до целого числа. Близость вычисленного значения  $Z$  к целому числу является дополнительным показателем правильности расчета периодов элементарной ячейки.

В нашем примере:  $\rho(\text{NaCl}) = 2.165 \text{ г/см}^3$  [5];  $V=179.597 \text{ Å}^3$ ,  $M=58.44 \text{ г/моль}$ , тогда  $Z=4$  (по расчёту  $Z = 4.008$ ).

В ряде случаев возникает задача рассчитать так называемую рентгеновскую плотность. Для этого берут округленное значение  $Z$ , и по той же формуле вычисляют  $\rho$ . Именно такую плотность имело бы исследуемое вещество, если бы его кристаллы были совершенными - без дефектов.

## 1.8. Определение типа ячейки Бравэ

При индцировании рентгенограммы кристалла кубической сингонии очень часто оказывается возможным определить тип центровки элементарной ячейки, т.е. *тип ячейки Бравэ*. Так, на рентгенограммах кубических кристаллов с примитивной, гранецентрированной и объёмцентрированной ячейкой могут проявиться только рефлексы, отвечающие следующим условиям (*законам погасания*):

1. Примитивная ячейка (P): систематических погасаний, связанных с типом ячейки Бравэ, нет
2. Гранецентрированная ячейка (F): суммы  $(h+k)$ ,  $(h+l)$ ,  $(k+l)$  должны быть четными числами
3. Объёмцентрированная ячейка (I): сумма  $(h+k+l)$  должна быть четным числом.

Для определения типа ячейки Бравэ исследуемого кристалла необходимо проанализировать полученные при индцировании значения  $(hkl)$  всех рефлексов на предмет наличия систематических погасаний. Это удобно сделать с помощью табл. 1.2, где значками (\*) отмечены сочетания индексов Миллера  $(hkl)$  присущие кристаллам того или иного типа.

Так, например, из табл.1.1. и 1.2. видно, что на рентгенограмме хлорида натрия проявлены только те рефлексы, которые отвечают законам погасания гранецентрированной ячейки.

### Литература к главе 1

1. Азаров Л., Бургер М. Метод порошка в рентгенографии. М.: Изд. иностранной литературы. 1961. 364с.
2. Рентгенография. Спецпрактикум. Под ред. А.А. Кацнельсона. М.: Изд. МГУ. 1986. 240с.
3. Ковба Л.М. Рентгенография в неорганической химии. М.: Изд. МГУ. 1991. 256с.
4. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: ГИФ.-МЛ. 1961. 864с.
5. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. Киев: Изд. Наукова Думка. 1974. 992с.

## ГЛАВА 2. КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

### 2.1. Общие положения

Колебательные спектры связаны с переходами между дискретными колебательными энергетическими уровнями, с колебаниями атомных ядер относительно равновесных положений и определяются строением молекулы. Колебательные уровни молекулы получают решением соответствующей квантовомеханической 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), начиная с красного края видимой его области. Получаемые при этом спектры называют инфракрасными спектрами, а колебательная спектроскопия носит название инфракрасной (ИК-спектроскопии). ИК-область электромагнитного излучения обычно делят на ближнюю (от 0.7 до 2.8 мкм или от 3600 до 1400 см<sup>-1</sup>), среднюю или т.н. фундаментальную (2.8–33 мкм или 3600–300 см<sup>-1</sup>) и дальнюю (50–500 мкм или 200–20 см<sup>-1</sup>). 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<sup>-5</sup>) 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 18 в. ИК-спектры поглощения молекул были получены лишь в начале 20 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 (функционального) анализ строения молекул.

3. Количественный анализ веществ путём измерения интенсивностей линий в спектрах с использованием закона Бугера-Ламберта-Бера.

4. Нахождение энергетических состояний (колебательных уровней) молекул и связанных с ними молекулярных постоянных: межъядерных расстояний, частот колебаний, энергий диссоциации.

5. Исследование кинетики химических реакций, измерение времени жизни молекул в возбужденных колебательных состояниях и определение путей их деградации в более низко лежащие состояния.

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. По классической схеме обычно 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 теория колебаний молекул позволяет рассчитать колебательный спектр, исходя из заданной структуры и силовых постоянных. Однако обратная задача – расчет структуры из полученного спектра, не всегда решается.

## **2.2. Физические основы метода**

### **2.2.1. Колебательные состояния двухатомных молекул**

Молекула имеет три формы движения: колебательную (смещение атомов относительно центров тяжести), вращательную и поступательную. При изучении колебательных состояний не рассматривают поступательное 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 колебательные формы движения определяются для линейной молекулы  $n = 3N - 5$ , а для нелинейной  $n = 3N - 6$  независимыми переменными или колебательными степенями свободы. Для двухатомной молекулы число независимых параметров равно  $n = 3N - 5 = 1$ , т.е. её колебательное состояние характеризуется одним параметром – межъядерным расстоянием  $r$ . Таким образом, единственным типом (модой) колебаний в двухатомной молекуле является растяжение и сжатие связи. При колебании двухатомной молекулы её атомы можно представить в виде двух масс  $m_1$  и  $m_2$ , связанных пружиной с «силовой постоянной»  $k_s$ , или в виде одной приведённой массы  $m = m_1 \cdot m_2 / (m_1 + m_2)$ , присоединённой пружиной к телу с бесконечной массой (массивной стенке) колеблющейся с постоянной

частотой  $\nu$  или волновым числом колебаний  $\omega_e = \nu/c$ . Такая система называется гармоническим осциллятором. Пружинка 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:

$$U(q) = 1/2 \cdot k_e \cdot (r - r_e)^2, \quad (2.1)$$

где  $q = r - r_e$  отклонение межъядерного расстояния от равновесного,  $k_e$  – силовая постоянная, характеризующая прочность химической связи, и её можно найти из второй производной функции потенциальной энергии в точке равновесия:

$$k_e = (d^2U/dr^2). \quad (2.2)$$

Из уравнений (1) и (2) получим частоту колебаний  $\nu$  или волновое число  $\omega_e$ :

$$\omega_e = \nu/c = (1/2\pi c)(k_e/m)^{1/2}. \quad (2.3)$$

В действительности колебания атомов в молекуле ангармоничны. Поэтому вместо уравнения (2) используют эмпирическое уравнение или потенциал Морзе:

$$U(q) = D_e(1 - e^{\beta q})^2, \quad (2.4)$$

где  $D_e$  – глубина минимума потенциальной энергии,  $\beta = \omega_e \cdot (2\pi^2 \cdot \mu \cdot c / D_e \cdot h)^{1/2} = 0.12177 \omega_e (\mu / D_e)^{1/2}$  ( $m$  – приведённая масса в углеродных единицах,  $D_e$  – в  $\text{см}^{-1}$ , а значения  $q = (r - r_e)$  в  $\text{Å}$ ).  $D_e$  и  $\beta$  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. 2.1. Функция имеет минимум, соответствующий равновесной длине связи  $r_e$ . При сближении ядер, слева от минимума энергия  $U(q)$  резко повышается. Справа от минимума кривая поднимается и 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.

По классической теории (уравнения 2.1 и 2.4) энергия колебаний атомов может принимать любые значения, начиная с нуля. Однако молекула, как микросистема, описываемая законами квантовой механики, имеет дискретные колебательные уровни энергии.

Согласно квантовой механике полную энергию молекулы  $E$  представляют в виде суммы отдельных видов энергии:

$$E = E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вр}}, \quad (2.5)$$

где  $E_{\text{эл}}$  – электронная энергия молекулы,  $E_{\text{кол}}$  – энергия колебания атомов молекулы (колебательная энергия),  $E_{\text{вр}}$  – энергия вращения молекулы. В приближении Борна-Оппенгеймера  $E_{\text{эл}} \gg E_{\text{кол}} \gg E_{\text{вр}}$ , и их молекулярную волновую функцию  $\Psi$  можно представить (пренебрегая поступательным движением) произведением трёх волновых функций:

$$\Psi = \Psi_{\text{эл}} \cdot \Psi_{\text{кол}} \cdot \Psi_{\text{вр}}, \quad (2.6)$$

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

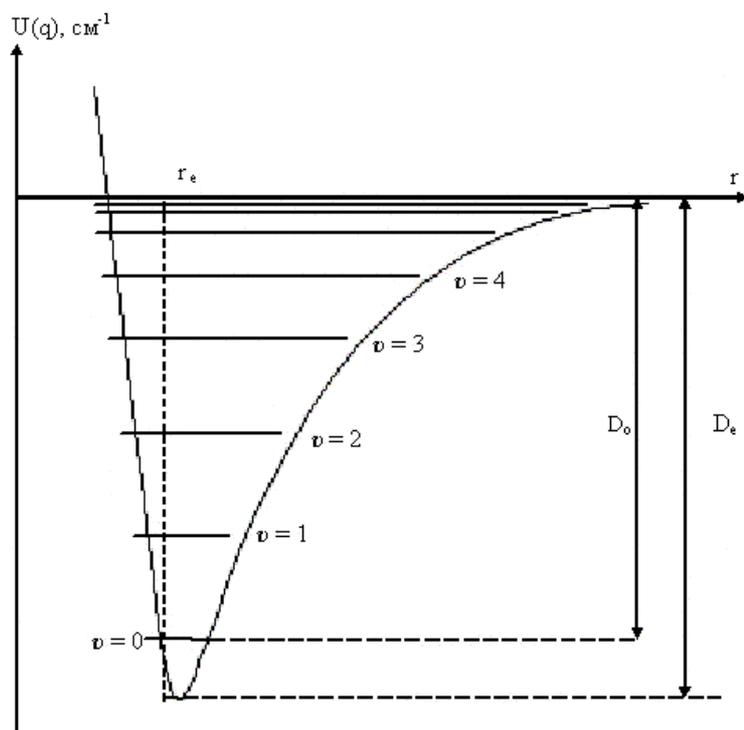


Рис. 2.1. Кривая потенциальной энергии  $U(q)$  и колебательные уровни двухатомной молекулы.

Это позволяет решить уравнение Шредингера отдельно для электронной, колебательной и вращательной волновых функций. Для гармонических колебаний (уравнение 2.1) решение уравнения Шредингера приводит к следующим значениям колебательных уровней молекулы:

$$E_v = h \cdot c \cdot \omega_e \cdot (v + 1/2), \quad v = 0, 1, 2, \dots, \quad (2.7)$$

где  $\omega_e = (1/2\pi \cdot c) \cdot (k_e/\mu)^{1/2}$  – частота колебаний “эффективных” атомов (колебательная постоянная) молекулы в  $\text{см}^{-1}$ ,  $v = 0, 1, 2, 3, \dots$  – колебательное квантовое число,  $h$  – постоянная Планка,  $c$  – скорость света.

Для ангармонических колебаний уровни колебательной энергии двухатомных молекул определяются уравнением:

$$E_v = h \cdot c \cdot [\omega_e \cdot (v + 1/2) - \omega_e \cdot x_e \cdot (v + 1/2)^2] \quad (2.8)$$

где  $x_e$  – коэффициент ангармоничности колебаний ( $\text{см}^{-1}$ ) ( $\omega_e \gg \omega_e \cdot x_e > 0$ ). Следует отметить, что по историческим причинам в качестве коэффициента ангармоничности колебаний рассматривается величина  $\omega_e \cdot x_e$  и поэтому  $\omega_e$  в уравнение (2.8) за скобки не выносятся.

Из уравнения (2.8) следует, что с увеличением  $v$  колебательные уровни сходятся. При этом  $\omega_e$  также зависит от приведённой массы  $\mu$  и силовой постоянной связи  $k_e$  согласно уравнению (2.3). Поскольку силы взаимодействия между атомами в молекуле имеют электрическую природу, масса атомов с одинаковым зарядом практически не влияет на кривую  $U(q)$  (рис. 2.1). Поэтому  $D_e$  для изотопозамещённых молекул (например, для HCl и DCl) будет одинаковой. При изотопическом замещении существенно изменяются энергия диссоциации  $D_0$  и положение колебательных уровней энергии. Для более тяжёлой молекулы уровни располагаются ниже и  $D_0$  для неё больше.

Как видно из рис 2.1, энергия диссоциации  $D_e$  является теоретической величиной и соответствует разнице между двумя состояниями молекулы: состоянием двух невзаимодействующих атомов и гипотетическим состоянием молекулы с нулевой колебательной энергией ( $r \rightarrow r_e$ ). Она связана с экспериментально определяемой величиной  $D_0$  уравнением:

$$D_e = D_0 + h \cdot c \cdot [1/2 \cdot \omega_e - 1/4 \cdot \omega_e \cdot x_e] \quad (2.9)$$

Энергия диссоциация химической связи представляет собой наиболее важную молекулярную константу. Расстояния между колебательными уровнями энергии  $\Delta E_v = E_{v+1} - E_v$  стремятся к нулю при приближении к своему максимальному значению  $E(v_{\text{макс}})$ . Это позволяет рассчитать энергию  $D_e$ , при которой происходит диссоциация молекулы:

$$D_e = E(v_{\text{макс}}) \approx \omega_e^2 / (4 \cdot \omega_e \cdot x_e). \quad (2.10)$$

Эта формула дает точность около 20 %.

### 2.2.2. Колебательные состояния многоатомных молекул

В случае многоатомных молекул также прибегают к представлениям классической механики, которые упрощают задачу расчета её электронных, колебательных и вращательных состояний, если нет сильного взаимодействия между  $\Psi_{\text{эл}}$ ,  $\Psi_{\text{кол}}$  и  $\Psi_{\text{вр}}$  (т.е. справедливо приближение Борна-Оппенгеймера).

Ядра в пространстве здесь также представляются системой шариков, связанных пружинками. Шарик совершает около положения равновесия (минимума потенциальной энергии) сложное колебательное движение. Однако при рассмотрении N-атомной молекулы вводят понятие нормальных координат, изменение которых приводит к

нормальным колебаниям  $Q_i$ . Каждое 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. Каждое из  $n = 3N - 6$  нормальное колебание  $Q_i$  представляется своей собственной диаграммой потенциальной энергии, подобно показанной на рис.2.1, 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  $\nu_i$ , которая называется частотой данного нормального колебания, и отличаются только амплитудами  $Q_{i0}$  колебаний. Классическая механика позволяет рассчитать как частоты нормальных колебаний, так и направления и величины смещения ядер-шариков, если из эксперимента или путем оценок известно их расположение в пространстве для равновесного состояния и силовые постоянные пружинков.

Среди нормальных колебаний могут быть два или максимум три нормальных колебания с одинаковыми частотами. Такие колебания называются соответственно дважды или трижды вырожденными.

Для обозначений нормальных колебаний используют наглядные формы движений и символы. Некоторые из этих форм движений изображены на рис. 2.2.

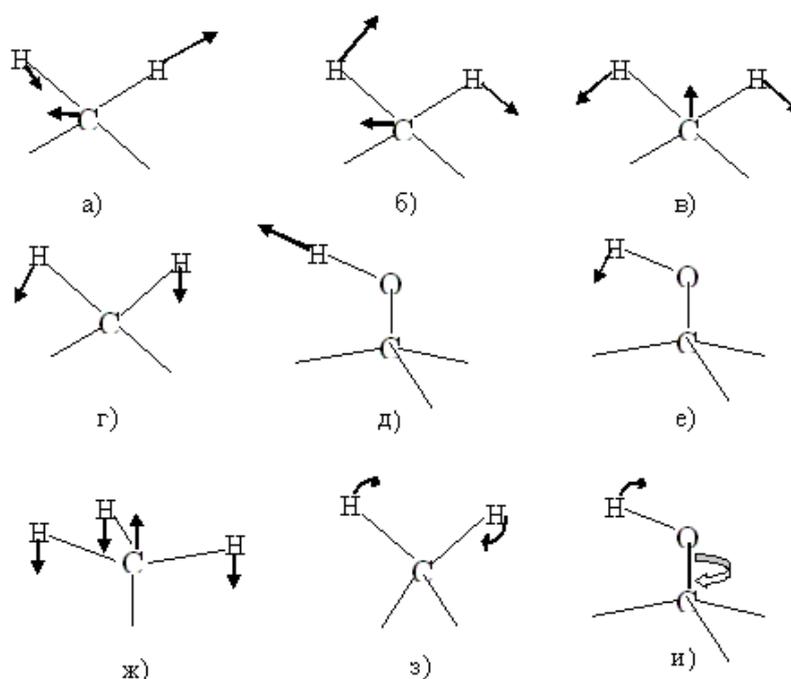


Рис. 2.2. Формы нормальных колебаний: а)  $\nu^a$  – асимметричное валентное  $\text{CH}_2$ ; б)  $\rho$  – маятниковое  $\text{CH}_2$ ; в)  $\delta^s$  – симметричное деформационное (ножничное)  $\text{CH}_2$ ; г)  $\omega$  – веерное  $\text{CH}_2$ ; д)  $\nu^s$  – симметричное валентное  $\text{OH}$ ; е)  $\sigma$  – плоскостное деформационное  $\text{OH}$ ; ж)  $u$  – симметричное деформационное (зонтичное)  $\text{CH}_3$ ; з)  $t$  – крутильно-деформационное (twist)  $\text{CH}_2$ ; и)  $\tau$  – крутильное  $\text{OH}$ .

Для сокращённого описания молекулярных движений используются следующие символы:  $\nu$  (stretch – валентное),  $\delta$  (deformation – деформационное),  $\rho$  (rocking – маятниковое),  $\omega$  (wagging – веерное),  $\tau$  (torsion – 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  $\nu_1$  или  $\omega_1$  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  $\nu_2$  или  $\omega_2$ . 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 (умножаются на +1). Колебание асимметрично ( $as$ ) – если при выполнении данной операции симметрии все амплитуды колебательных координат меняют знак на обратный (умножение на -1). Нормальное колебание, симметричное относительно всех операций симметрии молекулы, называется полносимметричным.

На рис. 2.3 схематически представлены формы нормальных колебаний трех-атомных молекул  $\text{H}_2\text{O}$  (нелинейной) и  $\text{CO}_2$  (линейной). Пунктиром на рис. 2.3 показаны смещения атомов в противофазе.

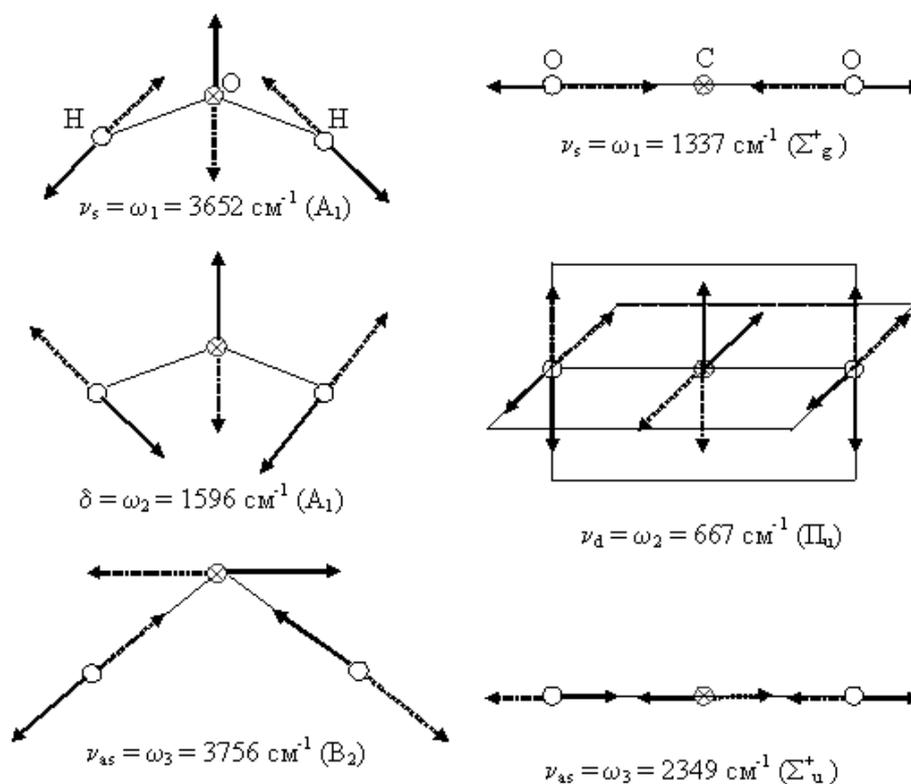


Рис. 2.3. Формы нормальных колебаний молекул  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

Нелинейная молекула  $\text{H}_2\text{O}$  имеет  $n = 3N - 6 = 3$  нормальных колебаний  $Q_1$ ,  $Q_2$  и  $Q_3$  с частотами соответственно  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  и  $\omega_3$ . Колебания с частотами  $\omega_1$  и  $\omega_3$  сопровождаются растяжением связей в фазе и не в фазе и называются соответственно симметричным  $\nu_s$  и асимметричным  $\nu_{as}$  валентными колебаниями. Первое колебание, при котором меняется только нормальная координата  $Q_1$  с частотой  $\omega_1$ , называется полностью симметричным. Колебание, соответствующее изменению  $Q_3$  с частотой  $\omega_3$ , асимметрично относительно оси симметрии  $C_2$  и плоскости симметрии  $\sigma_1$ , перпендикулярной плоскости молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Колебание, соответствующее изменению  $Q_2$ , называется полностью симметричным деформационным. Следует отметить, что в нелинейных молекулах ни одна форма колебаний не является чисто валентной или деформационной – эти названия во многом условны.

Молекула  $\text{CO}_2$  имеет  $n = 3N - 5 = 4$  нормальных колебаний  $Q_1$ ,  $Q_{2a}$ ,  $Q_{2b}$  и  $Q_3$  с частотами соответственно  $\omega_1$ ,  $\omega_{2a} = \omega_{2b}$  и  $\omega_3$ . Колебания, отвечающие изменению  $Q_1$  и  $Q_3$ , называются соответственно полностью симметричным и асимметричным валентными колебаниями. Молекула  $\text{CO}_2$  имеет два нормальных колебания  $Q_{2a}$  и  $Q_{2b}$  в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. Поскольку их формы совпадают, то их частоты одинаковы  $\omega_{2a} = \omega_{2b}$ , т. е. колебание является дважды вырожденным. Колебательные частоты  $\omega$  для молекул имеют значения от  $\sim 100$  до  $\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ .

### 2.3. 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 длины волны  $\lambda$  или волнового числа  $\omega$ .

При поглощении электромагнитного излучения молекула из начального состояния с энергией  $E_1$  переходит в состояние с энергией  $E_2$  (рис. 2.4а), причем  $\nu$ ,  $E_1$  и  $E_2$  удовлетворяют соотношению:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = hc\omega \quad (2.11)$$

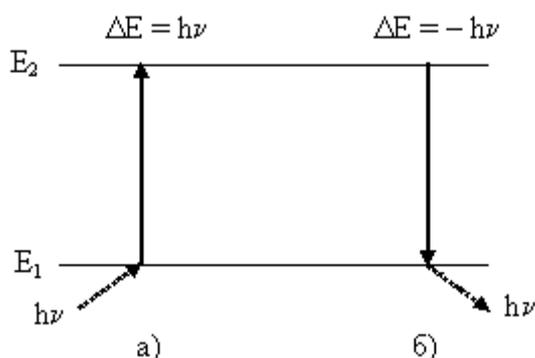


Рис. 2.4. Схема квантовых переходов между колебательными энергетическими состояниями при поглощении (а) и испускание кванта (б).

Для регистрации спектральных линий поглощения используют источник полихроматического излучения интенсивностью  $I_0$ , который направляется на вещество. Чем больше квантов энергии поглощает вещество, тем меньше величина пропускания  $I/I_0$ . После поглощения света молекулы вновь переходят в нижележащие состояния за счёт безизлучательных или излучательных переходов.

В случае спектров поглощения по оси ординат откладывается интенсивность в относительных единицах  $I/I_0$  или процентах  $I/I_0 \cdot 100\%$  (рис. 2.5).

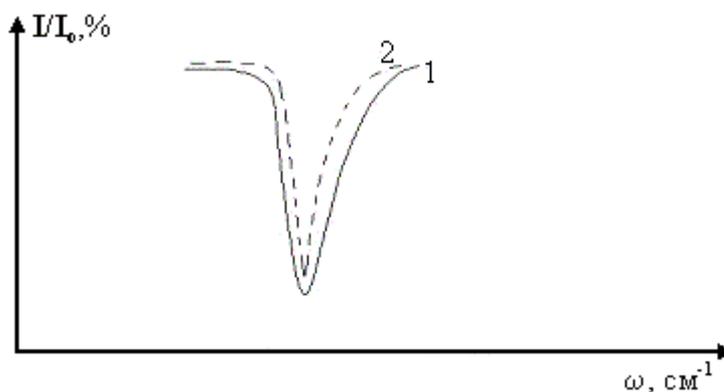


Рис. 2.5. Спектральная линия поглощения (1) и естественная ширина линии (2).

Для представления спектра широко используется понятие терм. Спектральный терм ( $T$ ) – это колебательная энергия молекулы  $E_v$ , выраженная в  $\text{см}^{-1}$ :

$$T = E_v/hc \quad (2.12)$$

где  $E_v$  – энергетическое состояние молекулы в Дж;  $h$  – постоянная Планка в Дж·с;  $c$  – скорость света в  $\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Если представить систему энергетических состояний через термы, то можно простым вычитанием определить волновое число любой спектральной линии:

$$\omega = (E_2 - E_1)/hc = \Delta E/hc = T_2 - T_1 \quad (2.13)$$

При получении спектров методом испускания электромагнитного излучения молекула переходит из высокоэнергетического состояния в более низкое. Избыток энергии испускается в виде фотона, и фиксируется частота, соответствующая энергии перехода (рис. 2.4б).

КР-спектроскопия – это метод, в котором разница колебательных энергетических уровней молекул  $\Delta E = E_{v+1} - E_v$  определяется по уменьшению  $\nu_1 < \nu_0$  (стоксово рассеяние) или возрастанию  $\nu_1 > \nu_0$  (антистоксово рассеяние) частоты  $\nu_0$  рассеянного монохроматического электромагнитного излучения в видимой или УФ областях. Это соответствует случаям а) и б) на рис. 2.6, соответственно. При этом рассеянное излучение с частотой  $\nu_0$  называется релеевским.

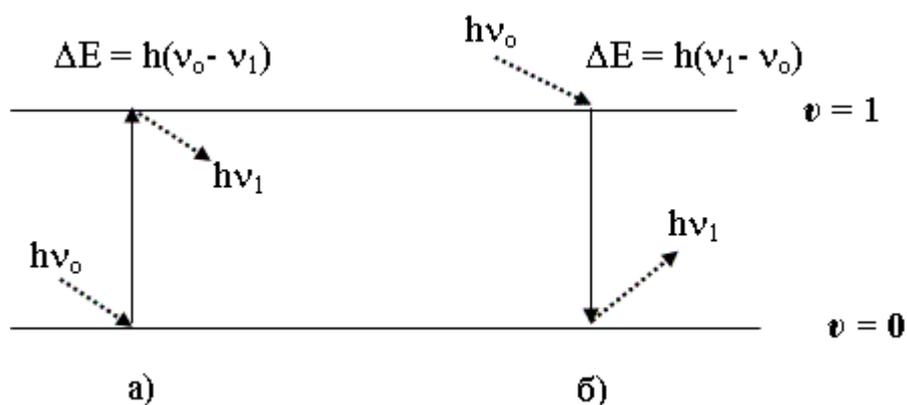


Рис. 2.6. Схема переходов между колебательными энергетическими состояниями при стоксовом (а) и антистоксовом (б) комбинационном рассеянии.

## 2.4. 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, т.е.  $\Delta\mu \neq 0$ .

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 при колебании соответствует требованию  $\Delta\mu \neq 0$ .

Дополнительным правилом отбора для колебания атомов в молекуле является изменение колебательного квантового числа при переходе на единицу  $\Delta v = \pm 1$ . Большинство молекул при комнатной температуре ( $kT \approx 200 \text{ см}^{-1}$ ) находится в основном колебательном состоянии, отвечающее  $v = 0$ . Поэтому основным переходом в колебательной спектроскопии будет переход с основного уровня ( $v = 0$ ) на уровень с  $v = 1$  (переход  $0 \rightarrow 1$ ), который называют основным тоном (основная полоса, первая гармоника или фундаментальный переход). Могут наблюдаться и переходы с  $\Delta v = \pm 2$  и  $\Delta v = \pm 3$ , но со значительно меньшей вероятностью. Переходы  $0 \rightarrow 2$ ,  $0 \rightarrow 3$  и т.д. называются обертонами или вторыми, третьими и т.д. гармониками. Полосы обертонов заметны только при больших концентрациях веществ. С увеличением  $v$  заселённость колебательных уровней резко уменьшается. Поэтому колебательные полосы, отвечающие переходам с колебательных уровней  $v > 1$ , практически не проявляются.

Для первой, второй и третьей гармоник ИК-спектров поглощаются фотоны с частотами, определяемыми для двухатомной молекулы по формулам:

$$h \cdot c \cdot \nu = \Delta E = E_{v=1} - E_{v=0} = h \cdot c \cdot (\omega_e - 2\omega_e \cdot x_e), \quad \text{для перехода } (1 \leftarrow 0), \quad (2.14)$$

$$h \cdot c \cdot \nu = \Delta E = E_{v=2} - E_{v=0} = h \cdot c \cdot (2\omega_e - 6\omega_e \cdot x_e), \quad \text{для перехода } (2 \leftarrow 0), \quad (2.15)$$

$$h \cdot c \cdot \nu = \Delta E = E_{v=3} - E_{v=0} = h \cdot c \cdot (3\omega_e - 12\omega_e \cdot x_e), \quad \text{для перехода } (3 \leftarrow 0). \quad (2.16)$$

Решение уравнений (2.14 – 2.16) позволяет определить  $\omega_e$ ,  $\omega_e \cdot x_e$  и  $D_e$ .

Основное правило отбора для появления колебательного КР-спектра связано с поляризуемостью молекулы: изменяется ли поляризуемость при том или ином нормальном колебании молекулы, т.е.  $\Delta\alpha \neq 0$ . Если нет ( $\Delta\alpha = 0$ ), то молекула будет неактивна в КР-спектре. Во время колебания гомоядерные ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  и др.) и гетероядерные ( $\text{SO}$ ,  $\text{CN}$  и др.) двухатомные молекулы расширяются и сокращаются и молекулярная поляризуемость при этом изменяется. Колебательные спектры КР дают все молекулы. При этом интенсивность их выше для неполярных молекул и обычно убывает с увеличением дипольного момента, вследствие уменьшения поляризуемости.

Таким образом, чтобы получить полную картину колебательных уровней энергии

молекулы, необходимо получить её ИК- и КР-спектры.

В нелинейных трехатомных молекулах, например  $\text{H}_2\text{O}$ , все колебания активны как в ИК-, так и КР-спектрах. 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. 2.3).

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. 2.7). Однако, несмотря на это, колебательные спектры дают обширную информацию о строении молекул.

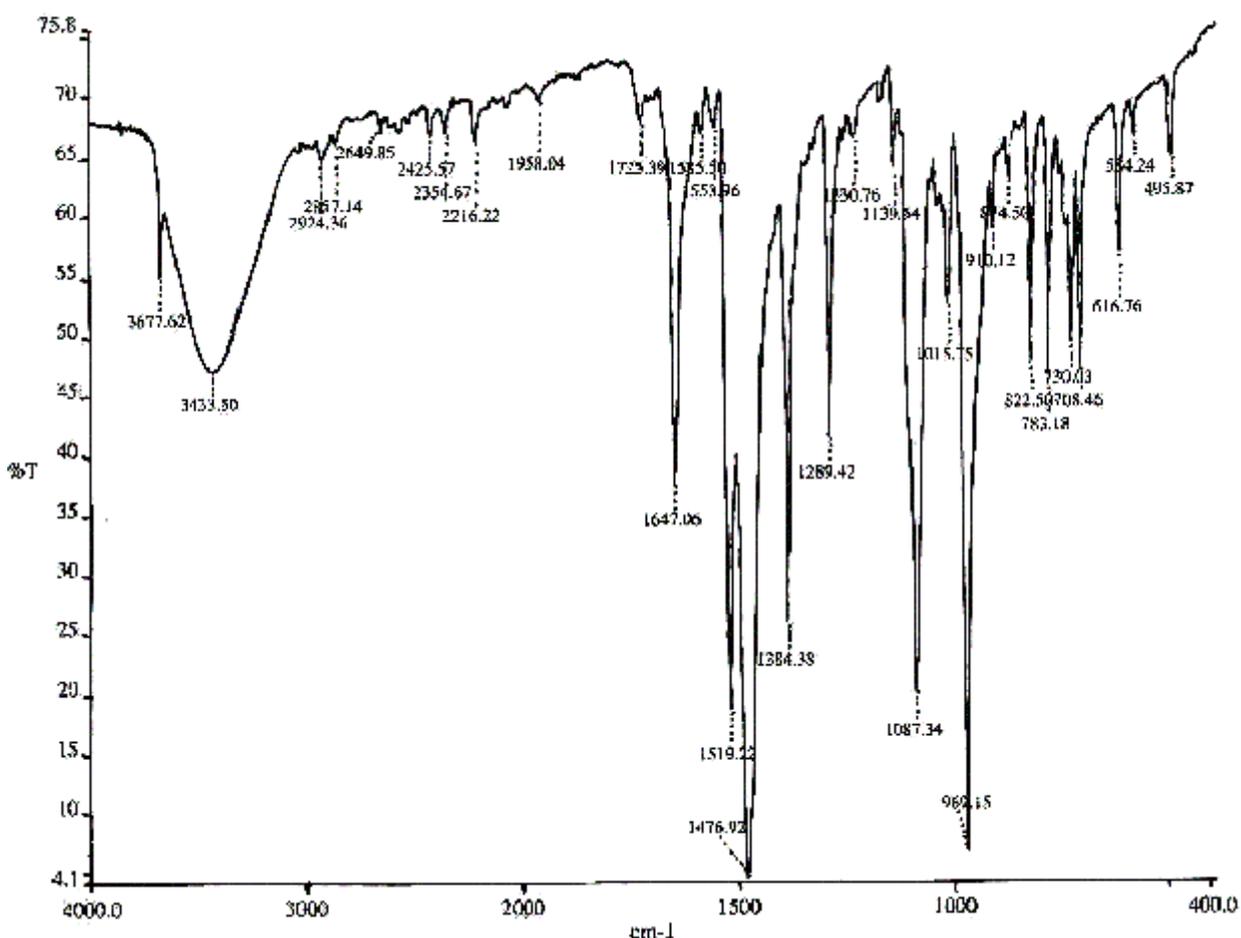


Рис. 2.7. Инфракрасный спектр поглощения раствора *трис*-(пентафторфенил) германа  $[(\text{C}_5\text{F}_5)_3\text{GeH}]$  в диоксане  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ , снятый на ИК-Фурье-спектрометре Bruker Equinox 55/S.

## 2.5. Основные параметры колебательного спектра

Основными параметрами спектра являются положение (частоты колебательных полос), количество, интенсивность и ширина линий.

### 2.5.1. Концепция групповых частот и 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 ( $\nu_{\text{C=O}} = 1700 \pm 150 \text{ см}^{-1}$ ). Соответствующие таким нормальным колебаниям полосы частот в спектрах называются характеристическими (групповыми) частотами, рассматриваемых групп или связей (Приложение, табл. 1). По ним судят о составе и строение молекулы. Наиболее важные и надежно интерпретируемые характеристические полосы располагаются в коротковолновой области частот от 2.5 до 7 мкм ( $4000 - 1500 \text{ см}^{-1}$ ). Длинноволновая часть колебательного спектра ( $\nu < 1500 \text{ см}^{-1}$ ) 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 структуры вещества состоит в том, что по полосам поглощения – их положению и интенсивности, устанавливается присутствие в нём определённых атомных групп и их расположение в молекуле и на этом основании выясняется неизвестная структура. Для первоначальной ориентировки определяют наличие алкильных радикалов  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$  по наличию полос валентных колебаний C–H на участке колебательного спектра от 2800 до 3000  $\text{см}^{-1}$ . Затем рассматривают участок слева в области 3000–3100  $\text{см}^{-1}$ , где могут быть полосы валентных колебаний водорода в фрагментах  $=\text{CH}_2$  и  $=\text{CH}-$  у ароматических и циклопропановых колец. Соотношение интенсивностей полос участков 2800–3000  $\text{см}^{-1}$  и 3000–3100  $\text{см}^{-1}$  может служить критерием отношения числа “олефиновых” и “ароматических” водородных атомов к числу “парафиновых” атомов водорода. На участке 3100–3700  $\text{см}^{-1}$  могут находиться полосы валентных колебаний ацетиленового водорода (3300  $\text{см}^{-1}$ ), а также OH,  $\text{NH}_2$  и NH групп. Полосы эти интенсивны, положение их зависит от участия в образовании водородных связей. Последние снижают частоты  $\nu_{\text{OH}}$  (вплоть до значений 2500  $\text{см}^{-1}$ ). 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  $\text{см}^{-1}$ .

Справа от полос алкильных радикалов ( $2800\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ ) могут встретиться слабые полосы валентных колебаний метоксила  $\text{OCH}_3$ , метил- и диметиламиногрупп, альдегидного водорода  $\text{—HC=O}$  ( $\sim 2700\text{ см}^{-1}$ ) и меркаптанов ( $\nu_{\text{SH}} \cong 2500\text{ см}^{-1}$ ). Участок  $2000\text{--}2500\text{ см}^{-1}$  указывает на наличие тройных связей  $\text{C}\equiv\text{C}$  и  $\text{N}\equiv\text{C}$ . Полосы валентных колебаний этих групп имеют переменную интенсивность и в симметричных ацетилене и кислородсодержащих нитрилах очень слабы.

Наибольшее число весьма важных функциональных групп и структурных фрагментов имеют характеристические полосы поглощения в области валентных колебаний двойных связей  $1500\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ . 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  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{N}$  или  $\text{N}=\text{N}$ . Так валентное колебание карбонильной группы в различных молекулах характеризуется полосой, лежащей приблизительно при  $1700\text{ см}^{-1}$ . Положение этой полосы слегка варьирует ( $\pm 150\text{ см}^{-1}$ ), что может быть обусловлено изменением массы группировки, к которой присоединена карбонильная группа, ее индуктивным эффектом сопряжения. Обнаружение полосы в данном 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 групповых колебаний, и отнесение полос в спектрах становится трудным делом. Эту проблему можно решить экспериментально. 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,  $\text{C}=\text{O}$ ).

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  $\text{BF}_3\cdot\text{NH}_3$ ), все нормальные колебания будут смесями координат нескольких внутренних смещений. В спектре  $\text{BF}_3\cdot\text{NH}_3$  невозможно найти полосу валентного колебания  $\text{B—N}$ , 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.

### 2.5.2. Интенсивность спектральных линий

Любой спектр содержит линии разной интенсивности. Некоторые переходы не проявляются совсем. 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.

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:

$$N(E_i) \sim N \cdot \exp(-E_i / kT) \quad (2.18)$$

Колебательный спектр при комнатной температуре обычно можно рассматривать как результат перехода  $0 \rightarrow 1$ , т.е. с низшего колебательного состояния  $\nu = 0$  на  $\nu=1$ , поскольку первое возбужденное колебательное состояние лежит на несколько сотен  $\text{см}^{-1}$  выше основного состояния и лишь слабо заселено (так как  $kT \approx 200 \text{ см}^{-1} < E(\nu=1)$ ).

Часто, например, при фотолизе, электрическом разряде или химической реакции, молекулы находятся в возбужденных колебательных состояниях; тогда в спектрах наблюдаются линии, обусловленные переходами «вниз», начинающимися с этих возбужденных состояний.

### 2.5.3. Ширина спектральных линий

Линии в спектре имеют разную ширину. Одной из причин уширения линии, является классическое смещение Доплера. При этом ширина линии (ширина на полувысоте) определяется из уравнения:

$$\Delta\lambda = 2 (\lambda/c)(2kT/M)^{1/2}, \quad (2.19)$$

где  $\lambda$  – длина волны,  $c$  – скорость света,  $k$  – постоянная Больцмана,  $M$  – масса движущегося объекта.

Ширина линии увеличивается с ростом температуры, так как при этом увеличивается скорость движения молекул. 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 :

$$\delta\nu \text{ (см}^{-1}\text{)} \approx 5 \cdot 10^{-11} (\tau, \text{с})^{-1}. \quad (2.20)$$

Следовательно, для времени жизни  $10^{-10}$  с уширение будет составлять  $\sim 0,5 \text{ см}^{-1}$ ; много это или мало – зависит от требуемого разрешения.

### 2.6. Идентификация веществ

В настоящее время имеются автоматизированные системы поиска, с помощью которых можно отождествить любое соединение, если оно было раньше известно и для него получен колебательный спектр. Однако следует иметь в виду, что различные растворители и концентрации, 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.

### 2.7. Количественный анализ

Инфракрасные спектры поглощения веществ широко используются для проведения количественного анализа сложных смесей.

В основе количественного анализа лежит известный закон Бугера-Ламберта-Бера, который связывает интенсивность света прошедшего через образец ( $I$ ), с концентрацией вещества ( $c$ , моль/л) и толщиной поглощающего слоя ( $d$ , см). Эта связь выражается уравнением

$$I = I_0 \cdot \exp(-a \cdot d \cdot c) \quad (2.21)$$

где  $a$  – коэффициент поглощения для данной длины волны (л/моль·см). Отношение  $I/I_0$  называется пропусканием и выражается в процентах.

Для практических целей используется логарифмическая форма закона:

$$A = \lg I_0/I = \varepsilon \cdot d \cdot c \quad (2.22)$$

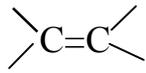
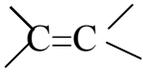
где  $A$  – оптическая плотность;  $\varepsilon = 0,4343a$  – коэффициент поглощения или экстинкция. Часто  $\varepsilon$  называют также молярным коэффициентом поглощения, и тогда его не надо путать с « $a$ ». Величина  $\varepsilon$  не зависит от концентрации вещества и толщины поглощающего слоя и является молекулярной постоянной.

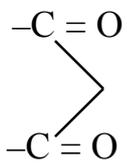
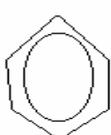
## ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1.

Положения некоторых полос ИК-спектра, характеристических для различных молекулярных групп

Группа	Форма колебания; класс соединений	Интервал частот $\nu$ , $\text{см}^{-1}$	Интенсивность полосы*
<b>Валентные колебания С–Н</b>			
R–CH <sub>3</sub>		2985–2850	с
R–CH <sub>2</sub> –R <sub>1</sub> ,		2936–2916	с
С–Н	циклопропаны	3100–3000	
=CH <sub>2</sub>		3095-3075	
= C – H		3040-3010	
RC≡ C – H		3030 3340-3270	п с
O–CH <sub>3</sub>		2820-2810	
N–CH <sub>3</sub>		2820-2780	
<b>Деформационные колебания С–Н</b>			
R–CH <sub>3</sub>	антисимметричное симметричное	1470-1430 1380-1370	с
=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		1385-1380 1370-1365	с
–C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		1365	с
=CH <sub>2</sub>	внутреннее (ножничное) верное (качательное) крутильное (скручивающее) внешнее (маятниковое)	1485-1445 1305 1250 720	
– CH=CH <sub>2</sub>	плоскостное	1420-1410 1310–1295	с п
– CH=CH <sub>2</sub>	внеплоскостное	995-985 915-905	с

$=C=CH_2$	плоскостное внеплоскостное	1420-1410 895-885	с
	плоскостное внеплоскостное	1310-1295 970-960	с
		690	с
$C_{sp}-H$	внеплоскостное: пяти соседних атомов Н четыре соседних атомов Н трёх соседних атомов Н двух соседних атомов Н одного изолир. атома Н	770-690 770-735 810-750 860-800 900-860	с с с с
$RC\equiv C-H$		700-610	с
<b>Валентные колебания Х - Н</b>			
$-O-H^a$ (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	
$-NH_2...N$		3350, 3180	
		3500-3300	
		3320-3140	
<b>Деформационные колебания N-H</b>			
$-NH_2$		1650-1590	с
<b>Валентные колебания C-X</b>			
$C-O$		1200-1110	с
$C-N$	ароматические амины	1360-1250	с
$C-F$		1400-1000	с
$C-Cl$		800-600	с
$C-Br$		600-500	с
$C-I$		<500	
$-CH=O$			
$-CH_2-$			
<b>Валентные колебания двойных связей</b>			

$C = C$	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 $\alpha\beta$ -непредельные и ароматические карбонильные соединения амиды $\alpha$ -галогензамещ. слож. эфиры виниловые эфиры $\gamma$ -лактоны и кетоны с четырёхчленным кольцом $\beta$ -лактоны	1750-1700 1705-1660 1700-1630 1900-1770 1780-1760 1780-1760 1820	с с с с с с
	Ангидриды (две полосы с разностью частот $65\text{ см}^{-1}$ )	1870-1740	с
$C=N$		1690-1630	п
$N=N$		1630-1575	п
$O-N=O$		1680-1610	
$C-N=O$		1600-1500	с
$N-N=O$		1500-1430	с
$S=O$	сульфоксиды	1070-1036	
$-CH$			
$-CH_2-$			
<b>Валентные колебания бензольного кольца</b>			
		1600	п
		1580	
		1500	п
		1450	
<b>Валентные колебания тройных связей</b>			
$C\equiv C$	концевая неконцевая	2140-2100 2260-2190	
$C\equiv N$		2260-2220	
$=N=N$	в азидах в ароматич. диазосоединениях	2160-2090 2300-2230	
<b>Валентные колебания групп <math>XU_2</math></b>			
$-NO_2$	в ароматических нитросоедин.	1570-1500 1370-1300	с
$-CO_2$	в анионах карбоновых кислот	1610-1550 1400-1300	с

\* **I** – интенсивность полосы: с – сильное поглощение, сл – слабое поглощение, п – переменная интенсивность, ш – широкая полоса.

## Литература к главе 2

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. М.: Мир. 1981. Т. 1. 422 с. Т. 2. 456 с.
3. Мальцев А.А. Молекулярная спектроскопия. М.: Изд-во МГУ. 1980. 272с.
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.

## ГЛАВА 3. МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

### 3.1. Общие положения

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:  $\gamma$ -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:  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{129}\text{I}$ ,  $^{121}\text{Sb}$  и др. Вероятность эффекта Мессбауэра падает с уменьшением порядкового номера элемента и на ядрах легких элементов, например, O, N, 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 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  $\gamma$ -квантов, как способ перехода ядра в основное состояние. Энергия испускаемого  $\gamma$ -кванта равна разности основного и возбужденного ядерных энергетических уровней  $E_\gamma = E_b - E_o$ . Очевидно, что поглощение  $\gamma$ -кванта указанной энергии может приводить к переходу ядра из основного в возбужденное состояние  $E_o + E_\gamma \rightarrow E_b$ . Разные энергетические уровни таких изомерных ядер характеризуются значениями ядерного спина J, 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,  $^{107(m)}\text{Ag}$ , который переходит (распадается) в основное состояние  $^{107}\text{Ag}$  с периодом полураспада  $T_{1/2}=6.6$  часа, испуская  $\gamma$ -квант с  $E_\gamma=93.1$  кэВ (Приложение 1).

Определим общий вид спектра  $\gamma$ -квантов, испускаемых изомерными ядрами при переходе из возбужденного состояния в основное. В соответствии с правилом Гейзенберга  $\Delta E \cdot \tau \geq \hbar$ , где  $\Delta E$  – неопределенность энергии возбужденного состояния, а  $\tau$  время его жизни, возбужденный уровень как бы размыт по отношению к какому-то среднему значению  $E_\gamma=E_p$ , причем величина  $\Delta E$  тем больше, чем меньше время жизни  $\tau$ . Для основного состояния  $\tau \rightarrow \infty$  и величина  $E_p$  может быть определена без погрешности, связанной с квантовой природой микросистемы (ядра). Поэтому спектр испускаемых  $\gamma$ -квантов не является монохроматическим ( $E_\gamma \neq \text{const}$ ), а содержит кванты с большей и меньшей, чем  $E_p$ , энергией. Вероятность  $W(E)=1/((E-E_p)^2+\Gamma_{1/2}^2)$  появления кванта с энергией  $E$  зависит от степени отклонения этой энергии от  $E_p$ , т.е. от величины  $|E-E_p|$  (рис.3.1).

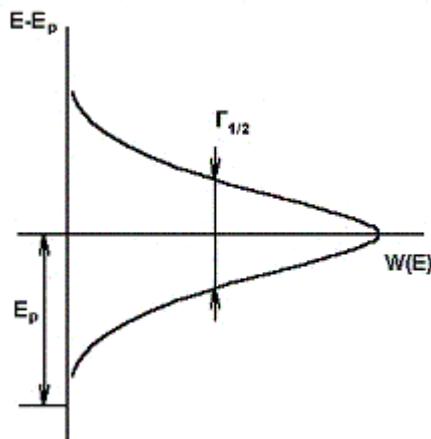


Рис. 3.1. Вид спектра испускания  $\gamma$ -квантов

Таким образом, полоса в спектре испускания (флуоресценции) описывается кривой распределения, правда, с малой величиной полуширины пика  $\Gamma_{1/2}$  (ширина пика на половине высоты). Отношение  $\Gamma/E$  для ядерных переходов  $\sim 10^{-13}$  много меньше, чем для электронных переходов в атомах  $\sim 10^{-6}$ . Поскольку  $\Gamma$  отражает размытость возбужденного уровня  $E_p$ , то соотношение Гейзенберга можно записать как  $\Gamma \cdot \tau \geq \hbar$ , или  $\Gamma \approx \hbar/\tau$ . Тогда для ядер  $^{57}\text{Fe}$  ( $E_p=14.4$  кэВ, Приложение 1), имеющих время жизни возбужденного состояния  $\tau=0.98 \cdot 10^{-7}$  с, получим  $\Gamma=4.56 \cdot 10^{-6}/0.98 \cdot 10^{-7}=4.67 \cdot 10^{-9}$  эВ, а отношение  $\Gamma/E=4.67 \cdot 10^{-9}/1.4 \cdot 10^4$  составит  $\sim 10^{-13}$ , 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 большинства ядер  $\Gamma \sim 10^{-11}-10^{-6}$  эВ.

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

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

Энергия испускаемого ядром  $\gamma$ -кванта  $E_\gamma$  состоит как минимум из трех слагаемых:

$$E_\gamma = E_p - R + D, \text{ где}$$

$E_p$  – резонансная энергия, т.е. разница энергий основного и возбужденного состояния ядра ( $E_p = E_b - E_0$ ),

$R$  – энергия отдачи. При испускании  $\gamma$ -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  $E_\gamma$  меньше энергии перехода  $E_p$  на величину  $R$ .

$D$  – доплеровское уширение. Ядра атомов реального образца находятся в состоянии поступательного движения за счет колебаний атомов. Это тепловое движение со скоростью  $v$  приводит к эффекту Доплера, который заключается в следующем. Энергия  $\gamma$ -кванта в случае движения ядра со скоростью  $v$  в направлении его распространения ("вылета") возрастает на величину  $E_\gamma(v/c)$  и уменьшается на такую же величину при обратном движении ядра (рис. 3.2).

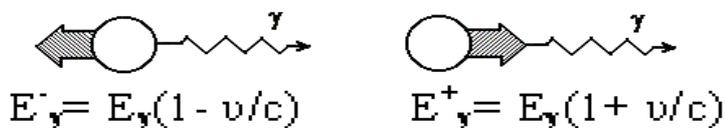


Рис. 3.2. Эффект Доплера

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

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

На рис.3.3 представлены спектры (распределения энергий) испускания и поглощения  $\gamma$ -квантов для ядерных изомеров. Образец, который содержит ядра в возбужденном состоянии, называют источником, а содержащий ядра в основном состоянии – поглотителем.

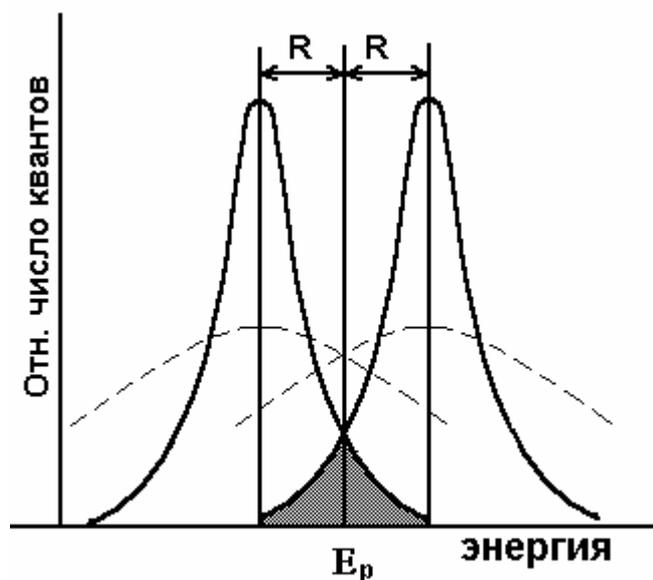


Рис. 3.3. Резонансное поглощение: 1 и 1' – спектры испускания и поглощения  $\gamma$ -квантов, 2 и 2' – те же спектры с учетом доплеровского уширения, заштрихованная часть – вероятность резонанса

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.

Рассмотрим ту энергию, которая уменьшает вероятность резонанса (рис.3.3), т.е. энергию отдачи, для индивидуального ядра  $^{57}\text{Fe}$  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  $\gamma$ -кванта)  $R = E_p^2 / (2mc^2)$ , где  $m$  – масса воспринимающей отдачу частицы,  $E_\gamma$  – энергия испускаемого кванта,  $c$  – 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  $1 \text{ эВ} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$ , масса в килограммах  $1 \text{ а.е.м.} = 1.67 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$ , а скорость света равна  $3 \cdot 10^8 \text{ м/с}$ . Энергия отдачи для кристаллита

$$R_{\text{кр}} = \frac{(14400)^2 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19}}{2 \cdot 10^{-15} \cdot 10^{-3} \cdot (3 \cdot 10^8)^2} = 1.84 \cdot 10^{-10} \text{ эВ}$$

Таким образом, максимальное перекрытие кривых на рис. 3.3 (вероятность резонанса) становится реальной только для ядер без отдачи ( $R \rightarrow 0$ ), 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  $\gamma$ -квантов достаточно сложная и может быть охарактеризована с точки зрения практики МБ-спектроскопии следующим образом: во-первых, движение испускающих  $\gamma$ -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  $\gamma$ -квантов в сторону уменьшения и увеличения за счет поступательного движения излучающих атомов (молекул). Скорость теплового движения  $v$  можно выразить из энергии теплового движения  $\epsilon = kT = mv^2/2$ , т.е.  $v = \sqrt{2kT/m}$ , где  $k$  –

постоянная Больцмана ( $k=1.38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К),  $m$  – масса частицы (в кг),  $T$  – абсолютная температура. Например, для  $^{57}\text{Fe}$  при комнатной температуре (293 К) и температуре жидкого азота (77 К) величины  $D$  максимального уширения  $D=2(E_p/c) \cdot \sqrt{2kT/m}$  составят  $1.4 \cdot 10^{-2}$  и  $0.37 \cdot 10^{-2}$  эВ соответственно. Из полученных значений следует, что низкие температуры позволяют получать более узкие линии испускания – поглощения  $\gamma$ -квантов, т.е. получать более острый резонанс. Обычно при химических исследованиях используются именно низкие температуры.

### 3.3. Мессбауэровский спектр. 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 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 рассматриваемых атомов, приходится изменить. Следует сосредоточить свое внимание на том факте, что электронное окружение влияет на ядерные энергетические уровни, в частности, на энергию испускаемых  $\gamma$ -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  $\gamma$ -квантов  $\Delta E$  и найти зависимость интенсивности прошедшего через поглотитель пучка  $\gamma$ -квантов от их энергии. Наиболее удобный и обычно применяемый способ изменения энергии  $\gamma$ -квантов – это изменение ее за счет эффекта Доплера. Последний возникает при механическом перемещении источника излучения по отношению к поглотителю с варьируемой скоростью  $v$  ( $\text{мм} \cdot \text{с}^{-1}$ ). Скорость движения источника "на поглотитель" или "от него" характеризует изменение энергии  $\gamma$ -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  $\gamma$ -излучения (имп/с) от скорости движения источника относительно поглотителя ( $\text{мм}\cdot\text{с}^{-1}$ ) (рис. 3.4.).

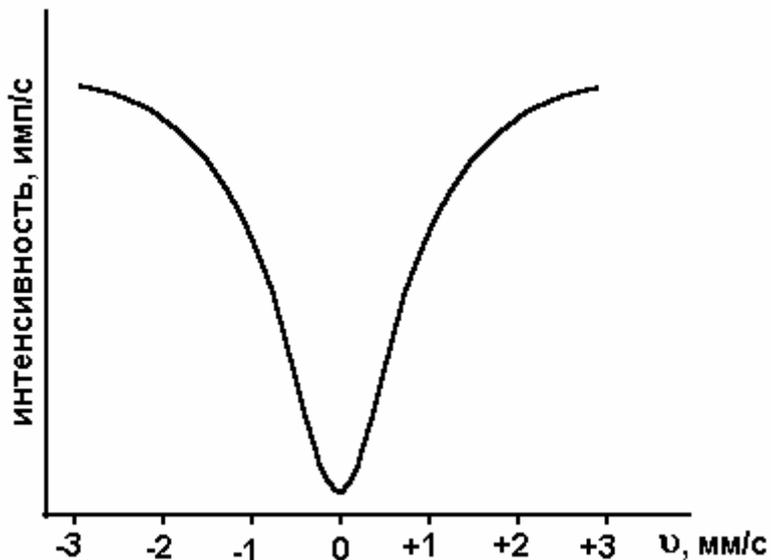


Рис. 3.4. Вид спектра ЯГР

Основными параметрами спектров ЯГР являются: химический 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: 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 комплексов.

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

### 3.3.1. 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. 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  $E_0$ , а для ядра, имеющего конечные размеры  $r$  обозначить как  $E$ , то разность между ними выразится как

$$\Delta E = E_0 - E = k' \cdot [\Psi_s^2(0)] \cdot r^2 \quad (3.1a),$$

где  $k'$  – ядерная постоянная.

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

$$\Delta E_o = k' \cdot [\Psi_s^2(0)]_o \cdot r_o^2 \quad (1a), \quad \Delta E_v = k' \cdot [\Psi_s^2(0)]_v \cdot r_v^2 \quad (3.1b)$$

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

$$\Delta E_v - \Delta E_o = k' \cdot [\Psi_s^2(0)] \cdot [r_v^2 - r_o^2] \quad (3.2)$$

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  $\gamma$ -квантов и поглотителе  $\gamma$ -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  $\gamma$ -кванта не соответствует энергии кванта необходимого для резонансного поглощения (больше или меньше  $E_p$ ) (рис.

3.5). Это различие и определяет химический сдвиг и является носителем химической информации:

$$\delta = k' \cdot (r_o^2 - r_b^2) \cdot \{ [\Psi_s^2(0)]_п - [\Psi_s^2(0)]_и \} \quad (3.3)$$

индексы (п) и (и) относятся соответственно к поглотителю и источнику.

Как правило, эксперименты по ЯГР используют стандартные источники, поэтому  $[\Psi_s^2(0)]_и$  в уравнении (3.3) заменяют на постоянную  $C$ , т.е.

$$\delta = k' \cdot (r_o^2 - r_b^2) \cdot \{ [\Psi_s^2(0)]_п - C \} \quad (3.4)$$

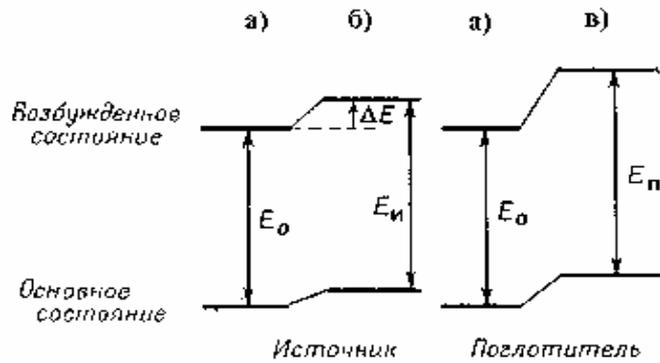
Учитывая, что изменение  $r_b - r_o$  мало (для ядер с  $I \geq 1$  распределение заряда отличается от сферически симметричного) и принимая  $k'' = 2k'r^2$ , получим выражение, которое обычно используется для химического сдвига, и показывает, что х.с.\* прямо пропорционален  $s$ -электронной плотности на ядре:

$$\delta = k'' \cdot (\Delta r / r) \cdot [\Psi_s^2(0) - C] \quad (3.5)$$

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

---

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



$$\Delta E = k' |\Psi(0)|^2 r^2 \text{ (сдвиг относительно точечного ядра)}$$

$$E_{и} = E_0 + k' |\Psi_s^2(0)|_{и} [r_{и}^2 - r_0^2]$$

$$E_{п} = E_0 + k' |\Psi_s^2(0)|_{п} [r_{п}^2 - r_0^2]$$

$$\text{Химический сдвиг } \delta = E_{п} - E_{и} = k' [|\Psi_s^2(0)|_{п} - |\Psi_s^2(0)|_{и}] [r_{п}^2 - r_0^2]$$

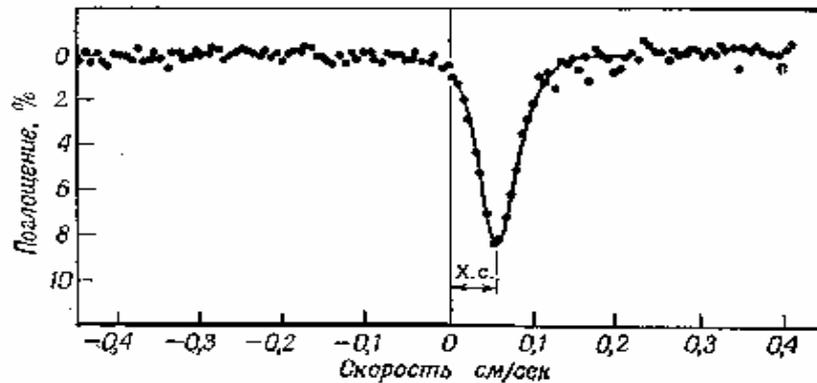


Рис. 3.5. Химический сдвиг:

- а) основное и возбужденное состояния изолированного ядра,
- б) ядерные уровни источника в основном и возбужденном состоянии,
- в) ядерные уровни поглотителя в основном и возбужденном состоянии

а) и б):  $r_0 < r_{в}, [\Psi_s^2(0)]_0 = [\Psi_s^2(0)]_{в}$

а) и в):  $r_0 < r_{в}, [\Psi_s^2(0)]_0 = [\Psi_0^2(0)]_{в}$

б) и в):  $(r_0)_{и} = (r_0)_{п}; (r_{в})_{и} = (r_{в})_{п}; [\Psi_s^2(0)]_{п} > [\Psi_s^2(0)]_{и}$ .

Изменения  $\Psi_s^2(0)$  для атомов, которые находятся в составе различных химических соединениях достаточно малы, как и сдвиги уровней энергии, показанные в уравнении (3.2). 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  $\gamma$ -лучей, не зная энергию перехода в стандартном веществе (обычно источнике). Например, в случае  $^{57}\text{Fe}$  энергия  $\gamma$ -кванта, равная 14.4 кэВ, известна с точностью  $\pm 10$  эВ, но можно измерять разности энергий  $\gamma$ -квантов, испущенных и поглощенных в ЯГР с точностью  $10^{-10}$  эВ.

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

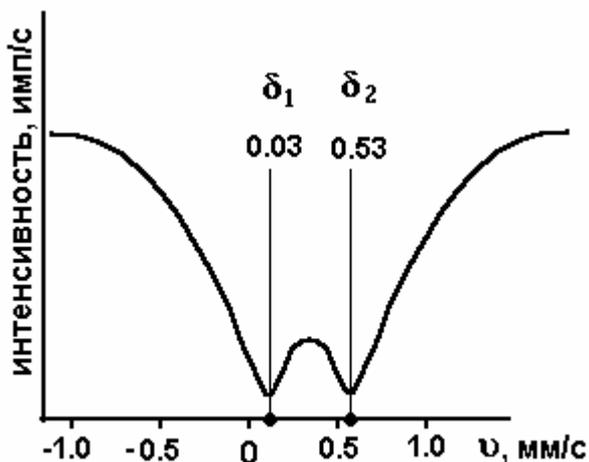


Рис. 3.6. ЯГР спектр  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

Это вещество содержит атомы железа, находящиеся в двух различных химических окружениях и, чтобы вызвать переходы в различных по электронному окружению ядрах, требуются  $\gamma$ -лучи двух энергий. Путем сравнения спектра на рис. 3.6 со спектрами большого числа цианидных комплексов железа линию при 0.03 мм/с приписали  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , а линию при 0.53 мм/с – катиону  $\text{Fe}^{+3}$ . Следует подчеркнуть, что если бы ядра атомов железа в источнике и поглотителе находились в одной химической форме, то резонанс наблюдался бы при  $v=0$  мм/с, т.е. при неподвижном источнике относительно поглотителя. Расчеты показывают, что уменьшение числа d-электронов вызывает заметное увеличение полной s-электронной плотности на ядре железа. Поэтому при одинаковых лигандах и при отрицательном  $\Delta r/r$  катион  $\text{Fe}^{+2}$  имеет заметно больший химический сдвиг, чем  $\text{Fe}^{+3}$ . 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  $^{57}\text{Fe}$  увеличение 4s-электронной плотности приводит к снижению химического сдвига, а увеличение 3d-электронной плотности – к его росту. В случае  $^{119}\text{Sn}$  центральной сдвиг растет с увеличением s-электронной плотности и снижается с увеличением p-электронной плотности.

### 3.3.2. Квадрупольные взаимодействия

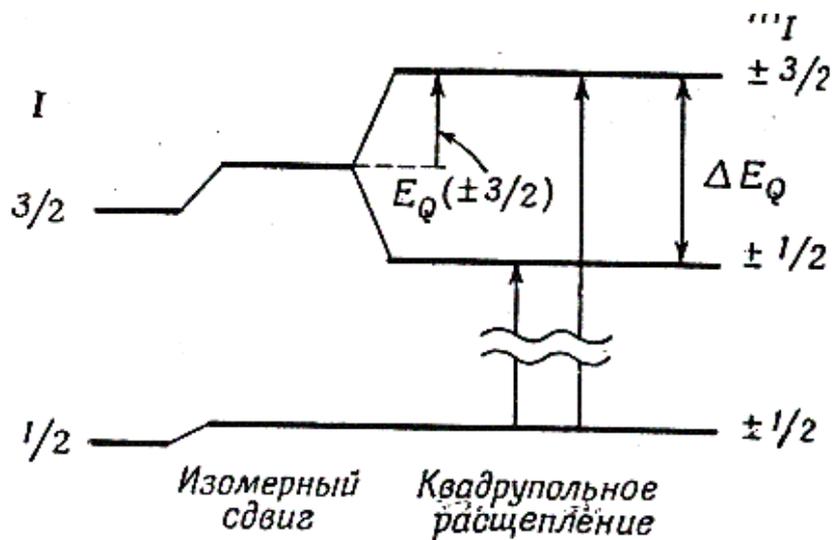
Проведенное рассмотрение химического сдвига применимо к системам с симметричным (сферическим или кубическим) распределением электронной плотности вокруг ядра.

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  $I > 1/2$  ( $Q \neq 0$  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. ( $\pm$ ) 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  $^{57}\text{Fe}$ . 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

$$\Delta E_q = eq \cdot eQ \quad (3.6)$$



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

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

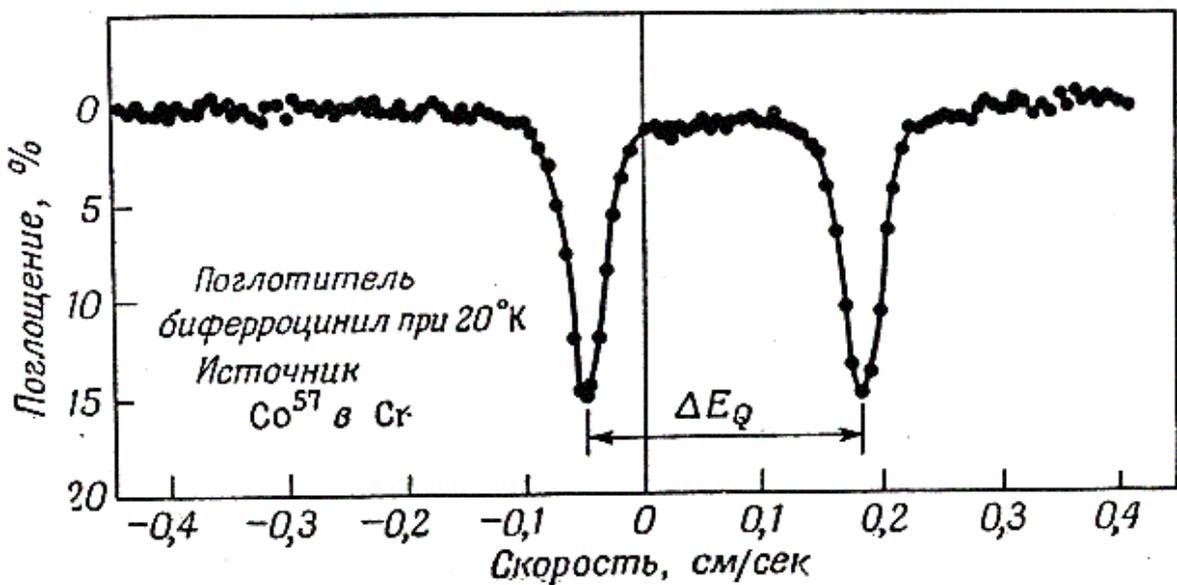


Рис. 3.7. Квадрупольное расщепление в  $^{57}\text{Fe}$

Произведение  $e^2qQ$  называют постоянной квадрупольного взаимодействия, она определяется 1) зарядом электрона ( $e$ ), 2) квадрупольным моментом ядра  $Q$ , 3) градиентом электрического поля ( $q = \partial\epsilon/\partial z = \partial^2V/\partial z^2$ ). 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 сферической (кубической) распределении заряда и в этом случае квадрупольное взаимодействие отсутствует ( $\Delta E_Q=0$ ). Часто встречается поле аксиальной (осевой) симметрии, для которого справедливо соотношение  $\Delta E_Q=e^2qQ$ . Аксиальное поле за счет частичных зарядов на атомах имеет место, например, в молекуле



### 3.3.3. 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  $^{57}\text{Fe}$ , 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

$$E_n(o) = -\mu_I \cdot H \cdot m_I \quad (3.7)$$

, где  $m_I = -I, -I+1, \dots, \dots +I$ ;  $\mu_I$  – магнитный момент ядра.;  $H$  – напряженность магнитного поля. Соответственно для магнитных уровней возбужденного состояния:

$$E_n(v) = -\mu_I \cdot H \cdot m_I \quad (3.8).$$

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

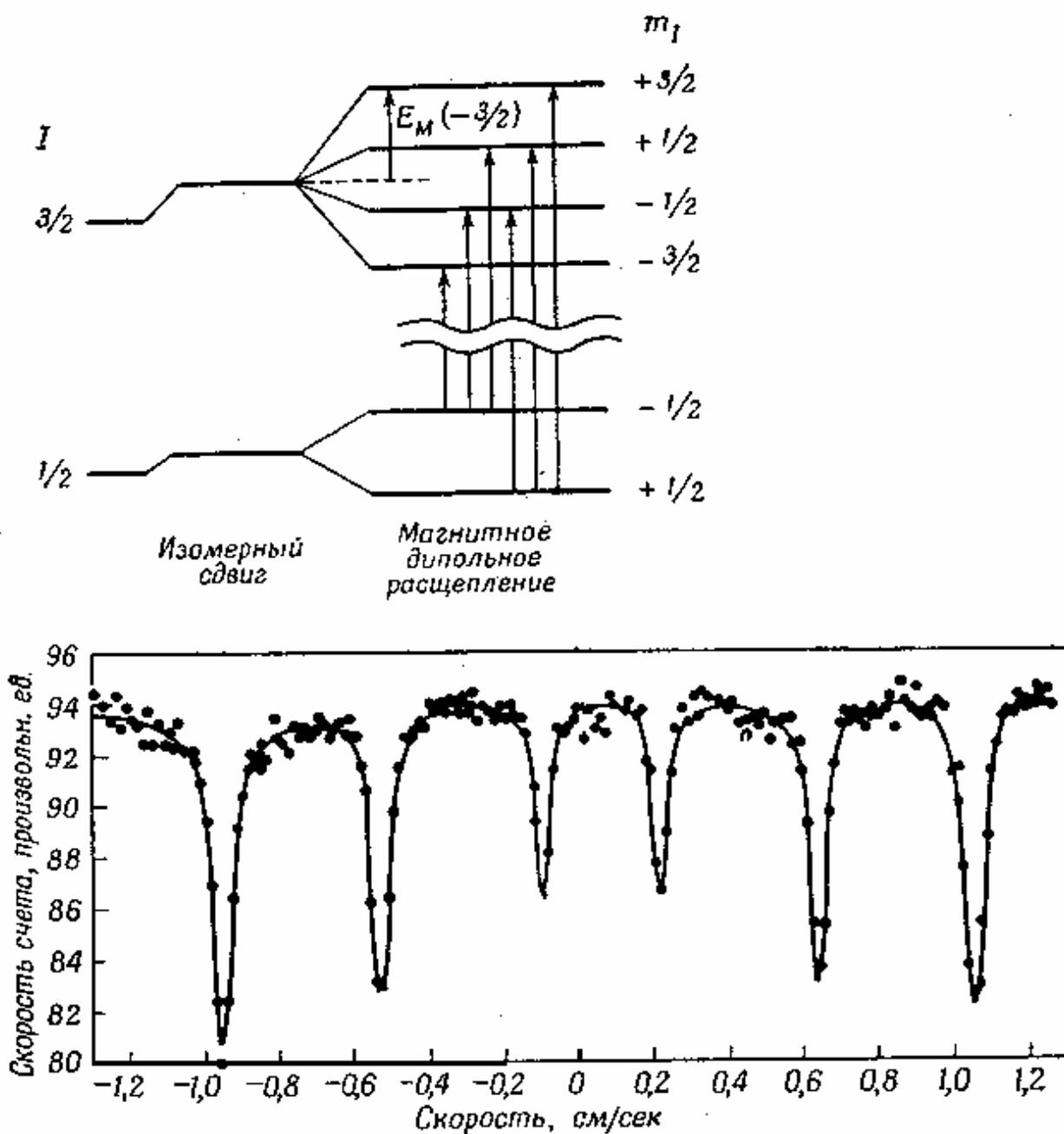


Рис. 3.8. Магнитное расщепление основного и возбужденного состояния  $^{57}\text{Fe}$

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

### 3.4. Принцип действия прибора

Изменения энергетических уровней ядер под действием электронного окружения ( $\Delta E$ ) лежат в пределах  $10^{-8}$ - $10^{-9}$  эВ. Различие в химическом состоянии атомов в источнике и поглотителе приводят к тому, что максимумы кривых распределения  $\gamma$ -квантов для источника и поглотителя (рис. 3.1), имеющих малую ширину, отстоят друг от друга на таком же расстоянии. Резонанс, т.е. максимальная вероятность поглощения испущенных  $\gamma$ -квантов наступает при совмещении кривых на рис. 3.2. 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  $\gamma$ -квантов за счет доплеровского эффекта такой же величины, как и  $\Delta E$ . Так для  $^{57}\text{Fe}$ : энергия  $\gamma$ -квантов при движении источника со скоростью 1 мм/с меняется на  $\Delta E = 4.8 \cdot 10^{-8}$  эВ:

$$\Delta E = \frac{1}{3 \cdot 10^{11}} \cdot 14.4 \cdot 10^3 \text{ эВ} = 4.8 \cdot 10^{-8} \text{ эВ}$$

Экспериментально наблюдают за интенсивностью поглощения  $\gamma$ -излучения исследуемым образцом при различных скоростях движения источника по отношению к поглотителю. Скорость движения характеризует приращение энергии  $\gamma$ -квантов за счет доплеровского эффекта и может быть выражена через эВ. Принципиальная схема установки состоит из источника, поглотителя и детектора  $\gamma$ -квантов, расположенных 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  $\gamma$ -излучения.

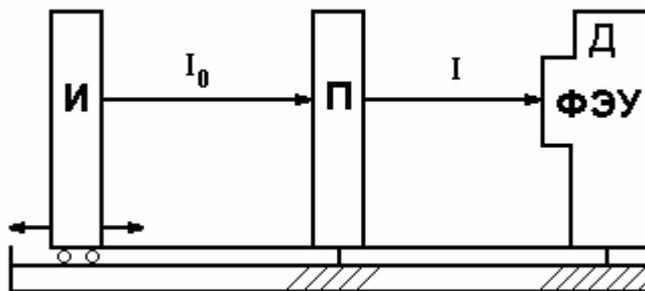


Рис. 3.9. Принципиальная схема ЯГР спектрометра

### 3.5. Применение мессбауэровской спектроскопии

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.

## Приложение 1

### Мессбауэровские изотопы, представляющие химический интерес

Изотоп	Энергия кванта, кэВ	Период полураспада предшественника	Полуширина, мм/с	Спин		Содержание в природе, %	$10^4 \Delta r/r$
<sup>57</sup> Fe	14.4	270 сут	0.19	1/2	3/2	2.19	-18±4
<sup>61</sup> Ni	67.4	1.7 ч, 3.3 ч.	0.78	3/2	5/2	1.19	
<sup>67</sup> Zn	93.3	60 ч, 78 ч.	$3.13 \cdot 10^{-4}$	5/2	3/2	4.11	
<sup>73</sup> Ge	67.0	76 сут	2.19	9/2	7/2	7.76	
<sup>43</sup> Kr	9.3	83 сут, 2.4 ч	0.2	9/2	7/2	11.55	4±2
<sup>99</sup> Ru	90.0	16.1 сут	0.15	5/2	3/2	12.72	
<sup>107</sup> Ag	93.1	6.6 ч	$6.68 \cdot 10^{-11}$	1/2	7/2	51.35	
<sup>119</sup> Sn	23.9	245 сут	0.62	1/2	3/2	8.58	3.3±1
<sup>121</sup> Sb	37.2	76 г	2.10	5/2	7/2	57.25	-8.5±3
<sup>125</sup> Te	35.5	58 сут	4.94	1/2	3/2	6.99	1
<sup>129</sup> I	27.8	33 сут, 70 мин	0.63	7/2	5/2	±0	3
<sup>129</sup> Xe	39.6	$1.6 \cdot 10^7$ г	6.84	1/2	3/2	26.44	0.3
<sup>133</sup> Cs	81.0	7.2 г.	0.54	7/2	5/2	100	
<sup>177</sup> Hf	113.0	6.7 сут, 56 ч	4.66	7/2	9/2	18.5	
<sup>181</sup> Ta	6.25	140 сут, 45 сут	$6.48 \cdot 10^{-3}$	7/2	9/2	99.99	
<sup>182</sup> W	100.1	115 сут	2.00	0	2	26.41	
<sup>187</sup> Ra	134.2	23.8 ч	203.8	5/2	7/2	62.93	
<sup>186</sup> Os	137.2	90 ч	2.37	0	2	1.64	
<sup>193</sup> Ir	73.1	32 ч	0.59	3/2	1/2	62.7	
<sup>195</sup> Pt	98.7	183 сут	17.3	½	3/2	33.8	
<sup>197</sup> Au	77.3	65 ч, 20 ч	1.85	3/2	1/2	100	

Квадрупольное расщепление  $\Delta E_q$  и изомерный сдвиг  $\delta$  для некоторых соединений железа

( $\Delta E_q$  и  $\delta$  даны в мм/с)

Соединение	$\Delta E_q$	$\delta$	Соединение	$\Delta E_q$	$\delta$
Высокоспиновое Fe(III)			Низкоспиновое Fe(III)		
FeSO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O	3.2	1.19	K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] 3H <sub>2</sub> O	-	-0.13
	3.15	1.3		-	-0.16
FeSO <sub>4</sub> (безводный)	2.7	1.2		<0.1	0.05
Fe(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	1.75	1.19	Na <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] 10H <sub>2</sub> O	<0.2	-1.01
	1.75	1.3	Na <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> (NH <sub>3</sub> )]	0.6	-0.05
FeCl <sub>2</sub> 4H <sub>2</sub> O	3.00	1.35	K <sub>2</sub> [Fe(CN <sub>5</sub> )NO]	1.85	-0.27
FeC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	2.6	1.25		1.76	-0.28
FeF <sub>2</sub>	2.68	-	Zn[Fe(CN) <sub>5</sub> NO]	1.90	-0.27
FeC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O	1.7	1.25			
Высокоспиновое Fe(III)			Низкоспиновое Fe(III)		
FeCl <sub>3</sub> 6H <sub>2</sub> O	0.2	0.85	K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	-	-0.12
FeCl <sub>3</sub> (безводный)	0.2	0.5		-	-0.17
FeCl <sub>3</sub> 2NH <sub>4</sub> Cl H <sub>2</sub> O	0.3	0.45		0.26	-0.15
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 9H <sub>2</sub> O	0.4	0.4	Na <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	0.6	-0.17
Fe <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.5	0.45			
Fe <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ) <sub>3</sub>	0.77	0.43			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.12	0.47			

### Литература к главе 3

1. Ю.А. Пентин, Л.В., Вилков Физические методы исследования в химии, М., Мир, 2003
2. Р. Драго, Физические методы в химии. М.: Мир, 1981 (т. II).
3. Г. Вертхейм, Эффект Мессбауэра. М.: Мир, 1966.
4. Гольданский В.Н. Эффект Мессбауэра и его применение в химии. М.: АН СССР, 1963

## ГЛАВА 4. ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

### 4.1. Общие положения

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 виде раствора (жидкость), порошка (твердая фаза), или газа, т.е. паровой фазы, последний используется значительно реже. Причина состоит в том, что свободное вращение радикалов в газовой фазе приводит к размыванию спектральных линий. Поэтому газообразные радикалы перед исследованием конденсируют на подложке (вымораживают), охлаждаемой жидким азотом или гелием.

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  $10^{11}$  -  $10^{13}$  частиц в  $\text{см}^3$ , что соответствует концентрации порядка  $10^{-8}$  %.

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

#### 4.2. Физические основы метода ЭПР

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  $\mu$  с внешним магнитным полем с индукцией  $B$ .

$$E = \langle \mu B \rangle = \mu B \cos\beta \quad (4.1)$$

где  $E$  – энергия взаимодействия,  $\langle \mu B \rangle$  – векторное, а  $(\mu B)$  скалярное произведение магнитного момента электрона и индукции внешнего магнитного поля,  $\cos\beta$  – косинус угла между этими двумя векторами, что позволяет считать произведение  $\mu \cos\beta$  проекцией  $\mu$  на  $B$ .

Электрон, обладая собственным моментом количества движения (спином)  $S$ , имеет магнитный момент:

$$\mu_s = g \cdot S, \quad (4.2)$$

где  $g = \mu_s / S$ , ( $g$  – же фактор, или фактор спектроскопического расщепления, который для свободного электрона составляет 2,0023193).

В отсутствии внешнего магнитного поля любые ориентации вектора магнитного момента электрона в пространстве равновероятны, т.е. имеют одинаковое значение энергии  $E_0$ . Говорят, что энергетические уровни вырождены. При наложении внешнего магнитного поля с индукцией  $B$  магнитный момент электрона может иметь лишь две разрешенные ориентации, соответственно две проекции на направление внешнего поля. Они характеризуются с помощью магнитного квантового числа  $m$  и равны  $+1/2$  и  $-1/2$ .

Энергию взаимодействия магнитного момента электрона с внешним магнитным полем с учетом (1) и (2) можно записать как:

$$E = m g \mu_B B, \quad (4.3)$$

где  $\mu_B$  – магнетон Бора, единица электронного магнетизма. Магнетон Бора дается выражением:  $\mu_B = e \cdot \hbar / 2m_e$  и составляет в системе СИ  $9,2741 \cdot 10^{-24}$  Дж/Тл, если  $e$  – заряд электрона ( $1,6021 \cdot 10^{-19}$  К), а  $m_e$  – масса покоя электрона ( $9,1091 \cdot 10^{-31}$  кг).

При разной ориентации магнитного момента электрона: «по полю» ( $m = -1/2$ ) и «против поля» ( $m = +1/2$ ) возникают два уровня энергии  $E_1$  и  $E_2$ , происходит расщепление энергетического уровня  $E_0$  на два с меньшей ( $E_1 = -1/2 g \mu_B B$ ) и большей ( $E_2 = +1/2 g \mu_B B$ ) энергией.

Тогда разница в энергетических уровнях  $\Delta E$ , равная  $E_2 - E_1$  выразится как:

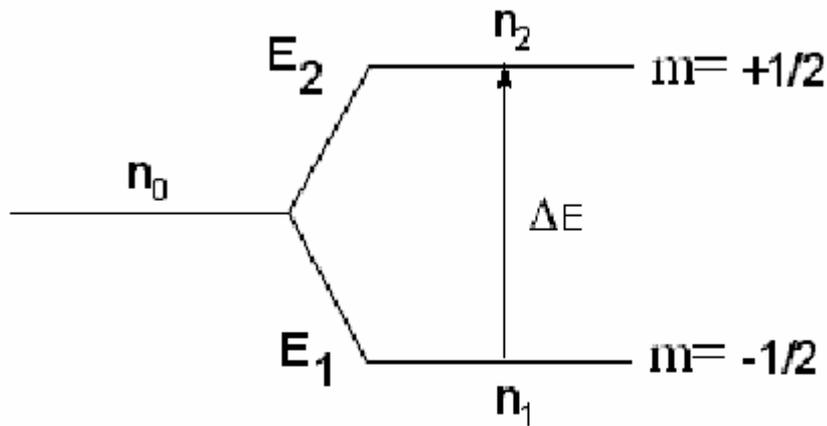
$$\Delta E = g \mu_B B, \quad (4.4)$$

она зависит от величины магнитного момента электрона  $\mu = g \mu_B$  и магнитной индукции внешнего магнитного поля  $B$  (рис.4.1).

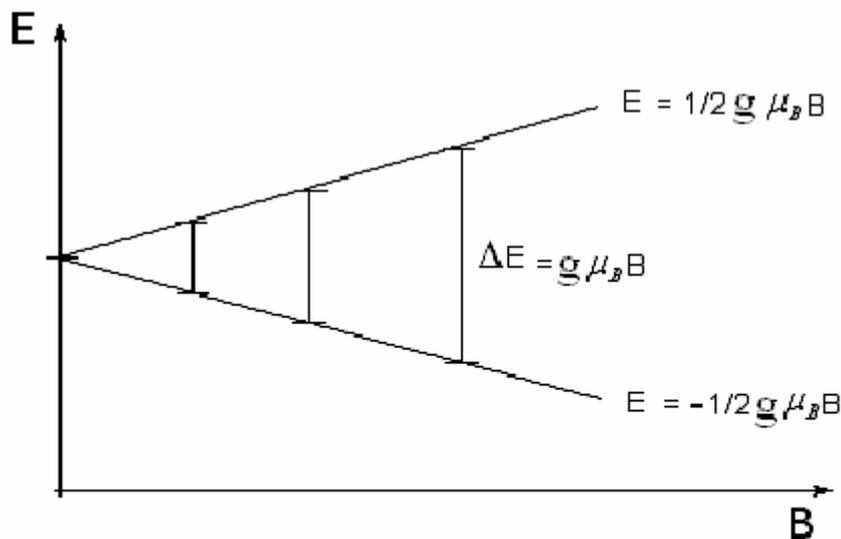
Количество неспаренных электронов (спинов) на верхнем и нижнем энергетическом уровнях будет различным, т.е. заселенность нижнего энергетического уровня ( $n_1$ ) будет больше, чем верхнего ( $n_2$ ), поскольку любая система стремится к минимуму энергии,  $n_1 > n_2$ . Различие в заселенностях уровней можно найти из распределения частиц по энергиям Больцмана:

$$n_1 / n_2 \sim \exp(-\Delta E/kT) \quad (4.5)$$

При комнатной температуре и внешнем поле 0,3 Т отношение заселенностей составляет 1,00016, т.е. близко к единице. Причиной является тот факт, что  $\Delta E \ll kT$  (разность зеемановских уровней энергии, т.е.  $\Delta E$ , составляет  $\sim 1$  Дж/моль, что значительно меньше средней энергии теплового движения частиц  $\sim 2500$  Дж/моль).



а)



б)

Рис. 4.1. Расщепление электронного уровня  $E_0$  во внешнем магнитном поле (а) и зависимость величины расщепления  $\Delta E$  от магнитной индукции  $B$  внешнего поля (б).

Тем не менее, бо́льшая заселенность нижнего энергетического уровня является причиной появления сигнала электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Если на такую систему различным образом ориентированных спинов ( $m = +1/2$  и  $m = -1/2$ ) направить поток электромагнитного излучения с энергией квантов  $h\nu = \Delta E$ , то будет происходить поглощение интенсивности излучения ( $I$ ) и прибор зафиксирует сигнал.

Уравнение, которое отражает условия резонанса

$$h\nu = \Delta E = g \mu_B B \quad (4.6)$$

можно считать основным уравнением электронного парамагнитного резонанса.

Достичь выполнения равенства (4.6), т.е. резонанса, можно двумя путями: менять частоту излучения  $\nu$  при постоянном внешнем поле ( $B_0 = \text{const}$ ), или изменять индукцию

внешнего поля  $B$  при постоянной частоте электромагнитного излучения ( $\nu_0 = \text{const}$ ). Второй путь технически более простой, он и реализуется на практике.

Таким образом, спектр ЭПР это зависимость интенсивности поглощенного в образце электромагнитного излучения с частотой  $\nu_0$  от магнитной индукции внешнего поля  $B$ . Для повышения точности нахождения максимума (или максимумов) в спектре ЭПР, его представляют в виде зависимости первой производной интенсивности  $I$  от магнитной индукции  $B$ , рис. 4.2 .

Как видно из уравнения (4.6) , для осуществления резонанса свободных электронов с чисто спиновом магнитным моментом ( $g = 2,0023$ ) в магнитном поле с индукцией  $B_0 = 0,34 \text{ Т}$  требуется электромагнитное излучение с частотой  $\nu = 9,5 \text{ ГГц}$  ( $\lambda = 30 \text{ мм}$ , так называемая X – полоса); при  $B_0 = 0,9 \text{ Тл}$ ,  $\nu = 25 \text{ ГГц}$  ( $\lambda = 12 \text{ мм}$ , K – полоса) и при  $B_0 = 1,25 \text{ Тл}$ ,  $\nu = 35 \text{ ГГц}$  ( $\lambda = 8,6 \text{ мм}$ , Q - полоса). Излучение такого диапазона частот относится к микроволновой области радиоволн, поэтому приборы для наблюдения ЭПР называются радиоспектрометрами, а сам метод ЭПР относится к методам микроволновой спектроскопии.

Основными параметрами спектра ЭПР являются:

- положение пика,  $g$  – фактор;
- интенсивность ;
- ширина и форма линии;
- тонкая и сверх тонкая структура.

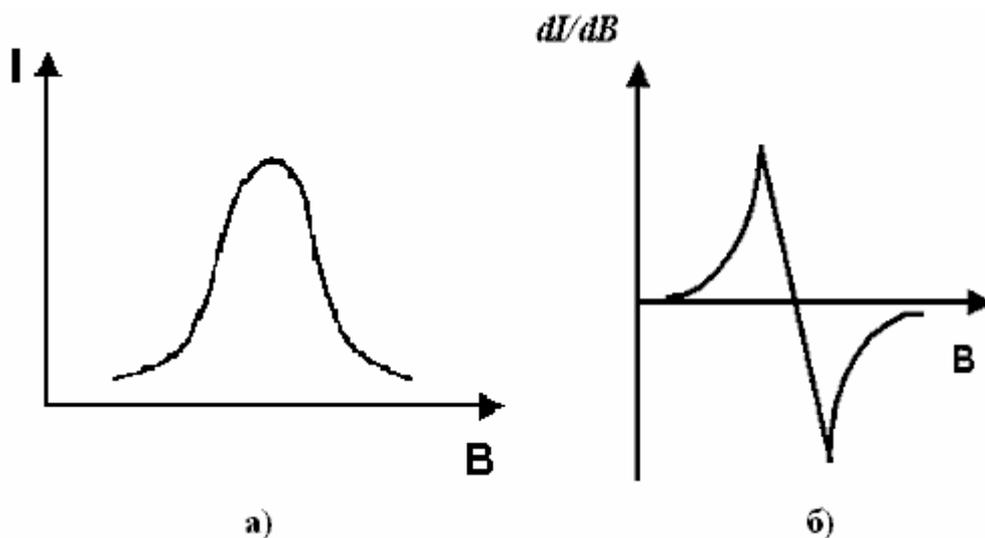


Рис. 4.2. Интегральная (а) и дифференциальная (б) форма сигнала ЭПР.

В простейшем случае (один пик в спектре) легко и с большой точностью можно определить положение пика, максимума по шкале  $B$ , (рис. 4.2а). Резонансное значение поля

$B_0$  при фиксированной частоте  $\nu_0$  позволяет рассчитать величину  $g$  – фактора, которая не зависит от условий съемки спектра, по соотношению из (4.6):

$$g = h\nu_0 / \mu_B B_0 \quad (4.7)$$

Какую научную информацию можно извлечь из величины  $g$  – фактора? Прежде всего, если мы имеем дело со свободными электронами, то  $g$  – фактор, как отмечалось, величина постоянная, она равна 2,0023193. Напомним, что в этом случае рассматривается только собственный момент электрона (4.2). Обычно химики имеют дело с химическими частицами, атомами и молекулами. Для таких частиц, например, для атомов необходимо учитывать не только собственный момент электрона  $S$  ( $S = \pm 1/2$ ), но и его орбитальный момент.  $\ell$  ( $\ell = 0, 1, 2, \dots, n - 1$ , где  $n, \ell$  – главное и орбитальное квантовые числа), поскольку имеет место так называемое спин - орбитальное взаимодействие. Последнее отражает взаимодействие собственного магнитного момента электрона с его орбитальным моментом. Поэтому  $g$ -фактор будет отличаться от чисто спинового значения. Если суммарный момент электрона в атоме обозначить как  $j$ , то он будет представлять векторную сумму спинового и орбитального моментов количества движения  $j = s + \ell$ . Отсюда  $g = \mu / j$ , что не будет соответствовать значению, полученному из (4.2), т.е.  $g = \mu / s$ .

Кроме того, результатом взаимодействия спинового углового момента с орбитальным моментом является анизотропия  $g$ -фактора. Электронный угловой момент ориентируется в зависимости от направления внешнего магнитного поля. Орбитальный же угловой момент электрона фиксирован относительно ядерного скелета молекулы и зависит от ориентации образца (более строго конкретной молекулы) относительно внешнего поля. Анизотропию можно наблюдать в упорядоченных средах, например в твердых матрицах, или монокристаллах. В жидкостях 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, определить его по-прежнему не представляет труда и это экспериментальное значение 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 п.м.ч.. Даже в органических радикалах, у которых  $g$ -фактор близок к чисто спиновому значению, можно различить положительные и отрицательные ион-радикалы:  $g$ -фактор больше у отрицательных ионов.

Опыт показывает, что  $g$  – фактор может принимать значения от 1,9 до 4,0. Отклонение

$g$  – фактора от чисто спинового значения может быть как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения в зависимости от строения молекулы (парамагнитной частицы). Так для атома водорода  $g = 2,00226$ , для  $\text{NO}_2$   $g = 1,999$ , а для  $\text{ClO}_2$   $g = 2,01$ .

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. Это интегральная интенсивность. Для оценочных измерений достаточно установить максимальное значение функции (кривой) по оси ординат, рис.4.2. Интенсивность  $I$  всегда 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:

$$C_1 / C_2 = I_1 / I_2, \quad (4.8)$$

Из (4.8) видно, что в принципе не составляет труда измерять и отслеживать изменение концентрации радикалов, используя эталон. Результаты таких измерений дают возможность исследовать кинетические и термодинамические характеристики химических процессов, протекающих с участием свободных радикалов.

Ширина линии пропорциональна скорости (эффективности) релаксационных процессов  $C$  точки зрения качества спектра, лучше иметь дело с узкими линиями, т.к. в этом случае возрастает разрешение: возможность отдельного наблюдения двух соседних пиков. Ширина линии (пика) пропорциональна скорости (эффективности) релаксационных процессов.

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

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, что можно оценить с помощью принципа неопределенности Гейзенберга:

$$\Delta E \cdot \tau \geq \hbar, \quad (4.9)$$

где  $\Delta E$  – размытость энергетического уровня,  $\tau$ - время нахождения электрона на этом

уровне,  $\hbar$  – постоянная Планка, деленная на  $2\pi$ .

Рис. 4.3. иллюстрирует энергию любой микросистемы, находящейся в основном и возбужденном состояниях. Если система находится

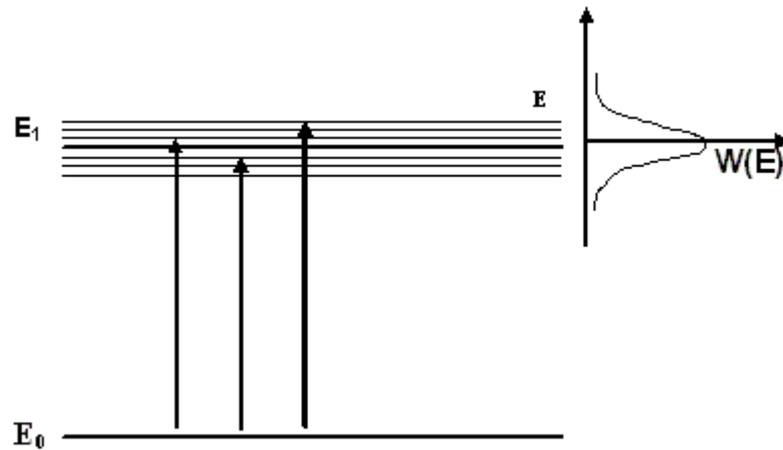


Рис. 4.3. Схема энергетических уровней микросистемы и путей ее возбуждения.

в основном состоянии  $E_0$  в отсутствии воздействий, приводящих к возбуждению, то она может находиться в этом состоянии бесконечно долго. Тогда из уравнения (4.6) следует, что энергия такого уровня строго определена: ( $\Delta E \rightarrow 0$  при  $\tau \rightarrow \infty$ ). Кривая  $W(E)$  показывает «размытость» возбужденного уровня, отражает вероятность нахождения системы на возбужденном уровне, отличном от средней энергии возбужденного состояния.

Поскольку «хвосты» на огибающей кривой сигнала ЭПР (рис.4.2) не позволяют определить ширину пика, то пользуются понятием полуширины, т.е. ширины на половине высоты  $\Delta B_{1/2}$ .

Для нашего случая, т.е. в условиях релаксации ( $\tau = T$ ), можно пользоваться упрощенным выражением:

$$\Delta E = \hbar / T \quad (4.9a)$$

Поскольку оба энергетических состояния спина  $E_1$  и  $E_2$  имеют неопределенность, то и их разница лежит в некотором интервале. Поэтому для выражения условия резонанса мы должны записать измененное по отношению к (4.6) уравнение:

$$h(\nu \pm \Delta\nu) = g \mu_B B \quad (4.10)$$

или

$$h\nu = g \mu_B (B \pm \Delta B) \quad (4.10a)$$

Это и является причиной (правда не единственной) того, что сигнал ЭПР представлен на

рис. 4.2 не вертикальной линией, а огибающей кривой, пиком.

В парамагнитных ионах и атомах  $T_1$  имеет величину  $10^{-7} - 10^{-9}$  сек и ширина линии определяется значением  $T_1$ . В органических свободных радикалах  $T_1$  может достигать секунд и тогда главный вклад в ширину линии вносит спин-спиновая релаксация.

#### **4.3. Тонкая структура спектров ЭПР. Электрон – электронное взаимодействие.**

Существует много парамагнитных частиц, в которых имеется не один, а несколько неспаренных электронов. Это нейтральные молекулы в триплетном состоянии, комплексы переходных металлов и др. Рассмотрим молекулу диамагнитного вещества в триплетном возбужденном состоянии с двумя неспаренными электронами. Если время жизни этого состояния больше характеристического времени метода ( $\geq 10^{-9}$  с), то спектр ЭПР этой молекулы может регистрироваться как для обычных парамагнитных частиц.

Примером может служить возбужденное триплетное состояние молекул нафталина, которое образуется при УФ - облучении. 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, а величина резонансного поля резко меняется при изменении ориентации кристалла. Анизотропия сигнала в этой системе обусловлена как g-фактором так и электрон-электронным спиновым взаимодействием.

Для основного состояния молекулы нафталина  $S = 0$ , все электроны спарены и вещество диамагнитно. Триплетное возбужденное состояние имеет два неспаренных электрона, суммарный спин  $S=1$ .

В магнитном поле с индукцией  $B$  происходит зеемановское расщепление энергии триплетного состояния на три  $(2S + 1)$  подуровня со значением магнитного квантового числа  $m_S = 1, 0, -1$ . В соответствии с правилом отбора  $\Delta m_S = \pm 1$  возможны два перехода между ними с одинаковыми энергиями  $h\nu$ . Поскольку энергии переходов равны, то в ЭПР – спектре наблюдается только один пик. Напомним, что в отсутствии внешнего магнитного поля эти состояния вырождены, имеют одинаковые энергии. Однако, в твердом веществе вследствие диполь - дипольного взаимодействия соседствующих спиновых магнитных моментов происходит локальное выстраивание спинов (их упорядочение), что приводит к появлению внутреннего (нулевого по отношению к внешнему) магнитного поля. Это «нулевое» магнитное поле снимает спиновое вырождение, хотя внешнее магнитное поле отсутствует. Говорят, что происходит расщепление в нулевом поле. Такое «предварительное» расщепление (расщепление

Крамерса) изменяет характер спектра и приводит к его тонкой структуре (рис. 4.4). В данном случае для триплетного состояния молекул нафталина наблюдаются два перехода, соответствующие трем энергетическим уровням.

Существует теорема Крамерса, согласно которой у систем с четным числом неспаренных электронов низшее по энергии состояние в нулевом поле соответствует  $m_s = 0$ , как и показано на рис. 4.4 для триплетного состояния с двумя неспаренными электронами. При этом высшие по энергии состояния могут быть вырожденными.

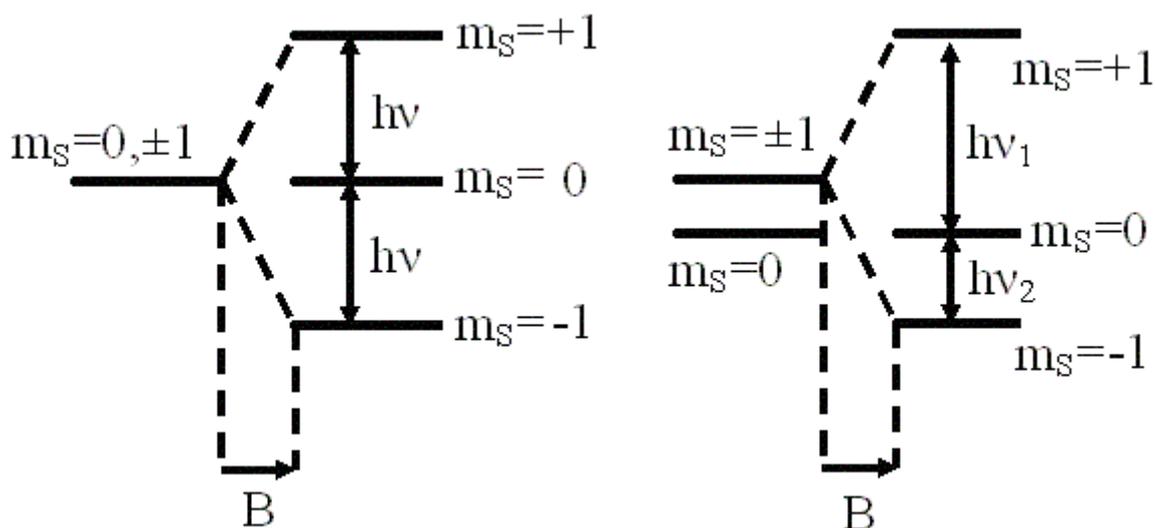


Рис. 4.4. Влияние расщепления в нулевом поле на переходы в спектре ЭПР для молекулы нафталина в триплетном состоянии ( $S=1$ ).

#### 4.4. Сверхтонкая структура спектров ЭПР

Сверхтонкая структура (СТС) спектров ЭПР – это своеобразный отпечаток пальцев парамагнитной частицы. Анализ СТС дает возможность получить информацию о ее строении. Более того, СТС показывает распределение плотности неспаренного электрона между ядрами, т.е. дает возможность «посмотреть» на молекулярную орбиталь, занятую неспаренным электроном.

Можно представить СТС спектра ЭПР как результат расщепления основного пика спектра на ряд линий с центром в том месте, где наблюдается простой резонанс (рис. 4.7). Причиной такого расщепления является взаимодействие электронного и ядерного магнитных моментов, так называемое сверх тонкое взаимодействие (СТВ). Количественным выражением СТВ является константа сверх тонкого взаимодействия  $a$ . Она равна расстоянию между соседними пиками в мультиплете сверх тонкой структуры спектра ЭПР.

Рассмотрим причину возникновения сверх тонкой структуры спектров ЭПР более подробно.

Атомные ядра многих элементов, как и электроны обладают собственным магнитным моментом  $\mu_I$ , например ядра  ${}^1_1\text{H}$ ;  ${}^2_1\text{H}$ ;  ${}^{14}_7\text{N}$ ;  ${}^{12}_6\text{C}$ ;  ${}^{35}_{17}\text{Cl}$  и др. Магнитные моменты ядер много меньше магнитных моментов электронов ( $\mu_s \gg \mu_I$ ) и измеряются в единицах ядерного магнетона  $\mu_N$  (ядерный магнетон, как и магнетон Бора дается выражением  $\mu_N = eh/2M$ , где  $e$  – заряд электрона,  $h$  – постоянная Планка, деленная на  $2\pi$ ,  $M$  – масса ядра. Он имеет значение в системе СИ  $5,051 \cdot 10^{-27}$  Дж/Т).

Тем не менее, во внешнем магнитном поле ядерный магнитный момент (как и магнитный момент электрона) может принимать определенные (разрешенные) ориентации. Они характеризуются проекцией  $\mu_I$  на заданное направление внешнего поля с помощью ядерного магнитного квантового числа  $m_I$ . Причем  $m_I$  может принимать  $2I + 1$  значений, где  $I$  – спин ядра.

Например, для протона  $I = 1/2$  и  $m_I$  может иметь значение  $+1/2$ , или  $-1/2$ . (протон может ориентироваться «по полю», или «против поля»). Магнитный момент ядра может увеличивать, или уменьшать внешнее поле  $B$ , что влияет на энергетические состояния неспаренного электрона при зеемановском расщеплении (рис. 4.1б).

Формальный подход, который позволяет связать магнитные взаимодействия электрона с ядром и константу сверх тонкого взаимодействия ( $\mathbf{a}$ ) можно выразить следующим образом.

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

$$B_{\text{эфф}} = B \pm \Delta B = B + m_I \mu_I \quad (4.12)$$

где  $\mu_I$  – ядерный магнитный момент,  $m_I$  – ядерное магнитное квантовое число.

Или, если считать что  $\mu_I = \mathbf{a}$ ,

$$\mathbf{B}_{\text{эфф}} = \mathbf{B} + m_I \mathbf{a} \quad (4.12a)$$

Рассмотрим СТС спектра атома водорода, простейшей парамагнитной частицы с электрон – ядерным взаимодействием.

Поскольку  $m_I$  для протона может принимать значения  $\pm 1/2$ , то магнитная индукция в месте нахождения неспаренного электрона будет равна;

$$B_{\text{лок}} = B_0 \pm 1/2 \mathbf{a} \quad (4.13)$$

На рис. 4.5 представлено зеемановское расщепление энергетических уровней

неспаренного электрона в атоме водорода с учетом электрон – ядерного взаимодействия.

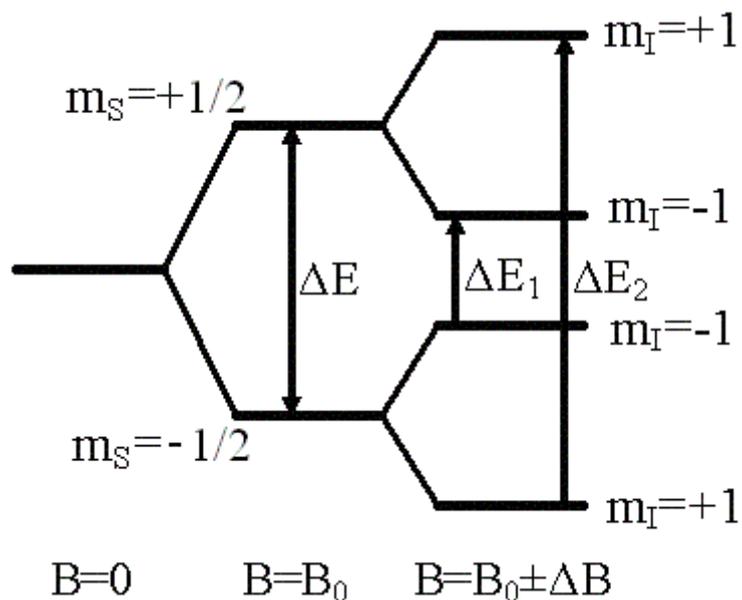


Рис. 4.5. Расщепление уровней энергии электрона в атоме водорода под действием внешнего магнитного поля и поля протона.

Из рис. 4.5 видно, что при увеличении магнитной индукции поля, действующего на электрон, величина  $\Delta E$  возрастает, а при уменьшении, снижается. Поскольку разница между энергетическими уровнями электрона при фиксированной частоте электромагнитного излучения  $\nu_0$  однозначно связана с индукцией  $B$ , то для радикала  $H^\bullet$  мы должны получить два пика: один при  $B_0 + \Delta B$ , а другой при  $B_0 - \Delta B$ . Говорят, что пик радикала  $H^\bullet$  расщепляется на два, образуя дублет. Этот можно изобразить следующим образом (рис. 4.6):

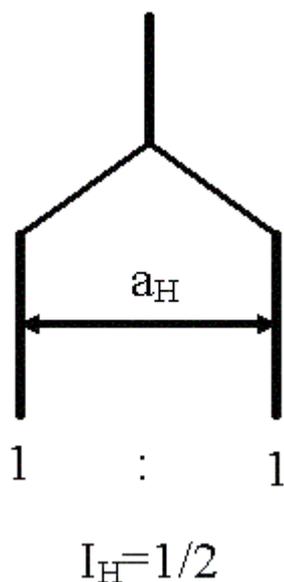


Рис. 4.6. Расщепление сигнала ЭПР атомарного водорода на протоне.

Рис. 4.6 отличается от рис. 4.5 тем, что он отражает не количество энергетических уровней, а количество переходов между ними (пиков в спектре). Если необходимо построить теоретический спектр, или его фрагмент, то пользуются приемом последовательного расщепления сигнала (пика) на тех, или иных расщепляющих ядрах (рис.4.6, 4.9, 4.10), а не построением громоздкой системы энергетических уровней (рис. 4.5).

Реальный сигнал ЭПР в виде дублета представлен на рис. 4.7. Он был получен в сложном эксперименте. Нестабильные радикалы атомарного водорода генерировались из  $H_2$   $\gamma$  - излучением, а низкая температура (замораживание) и разбавление инертным носителем (метаном) уменьшали скорость их рекомбинации.

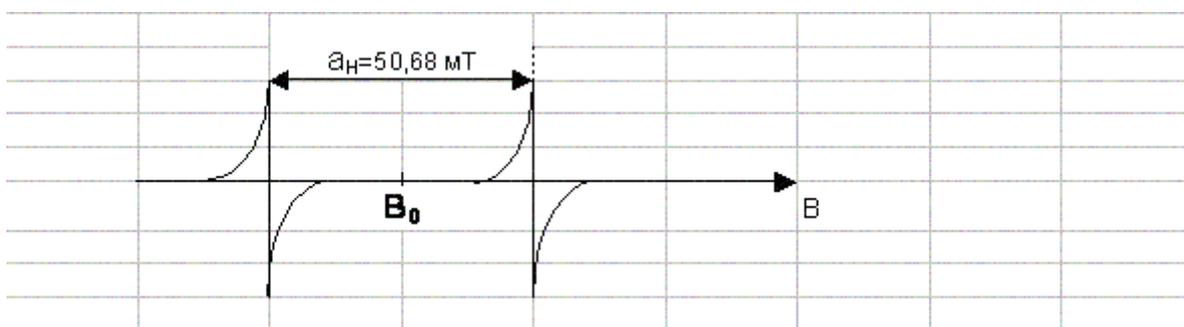


Рис. 4.7. Спектр атома водорода в  $\gamma$ -облученной смеси метана с водородом при 4,2 К.

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

Уровни, между которыми осуществляются переходы можно определить из рис. 4.5 пользуясь правилом отбора. Оно выглядит так:  $\Delta m_s = \pm 1$ ;  $\Delta m_l = 0$ , т.е. разрешены переходы между крайними уровнями (нижним и верхним) и между двумя уровнями, расположенными внутри «вилки». Таким образом, получаем всего два перехода, вместо четырех формально возможных.

Расстояние между пиками в дублете, как уже отмечалось, соответствует константе сверх тонкого взаимодействия (СТВ) Сущность константы СТС (**a**) заключается в том, на сколько магнитный момент электрона «чувствует» магнитное поле ядра, которое создает  $\Delta B$ . Взаимодействие двух «магнетиков» может определяться двумя механизмами: диполь – дипольным взаимодействием и контактным взаимодействием Ферми. Если неспаренный электрон находится на p – атомной орбитали, т.е. достаточно далеко от ядра, то его можно рассматривать как точечный диполь и магнитные взаимодействия электрона и ядра можно рассматривать как диполь – дипольные. Для жидких и газообразных образцов из – за

беспорядочного теплового движения частиц эти взаимодействия усредняются до нуля и они не проявляются в ЭПР - спектрах. Напротив, в кристаллах диполь – дипольные взаимодействия имеют место, причем они зависят от пространственной ориентации АО, содержащей неспаренный электрон, в кристалле. Поэтому диполь – дипольные взаимодействия называют также анизотропными.

Если электрон занимает s – АО, то он «подходит» достаточно близко к ядру, поскольку плотность вероятности нахождения электрона на ядре для s - орбитали ( $\Psi^2$ ) максимальна. Теперь электрон нельзя рассматривать как точечный магнитный диполь и проявляется другой тип взаимодействия, контактный, который называют также изотропным. Изотропный механизм взаимодействия проявляется как в жидкостях, так и в твердых телах.

Величину контактного взаимодействия принято интерпретировать через s -характер АО неспаренного электрона, а диполь – дипольного взаимодействия через p – характер АО. Такой подход дает информацию о строении гибридных атомных орбиталей, а так же молекулярных орбиталей, содержащих неспаренный электрон.

Если неспаренный электрон попадает в магнитное поле ядра азота, то спектр расщепляется на три линии одинаковой интенсивности. Это связано с тем, что ядра  $^{14}\text{N}$  имеют  $I = 1$ . Здесь возможны три ориентации ( $m_I = +1, 0, -1$ ) ядерного спина  $^{14}\text{N}$  и каждую спиновую ориентацию имеет одна треть (33%) радикалов образца.

При фиксированном значении внешнего поля  $V=V_0$  будет наблюдаться расщепление исходного энергетического уровня электрона в магнитном поле ядра азота согласно схеме, представленной на рис. 4.8.

В соответствии с правилами отбора на рис. 4.8 представлены три перехода, удовлетворяющие условиям:  $\Delta m_S = 1$  и  $\Delta m_I = 0$

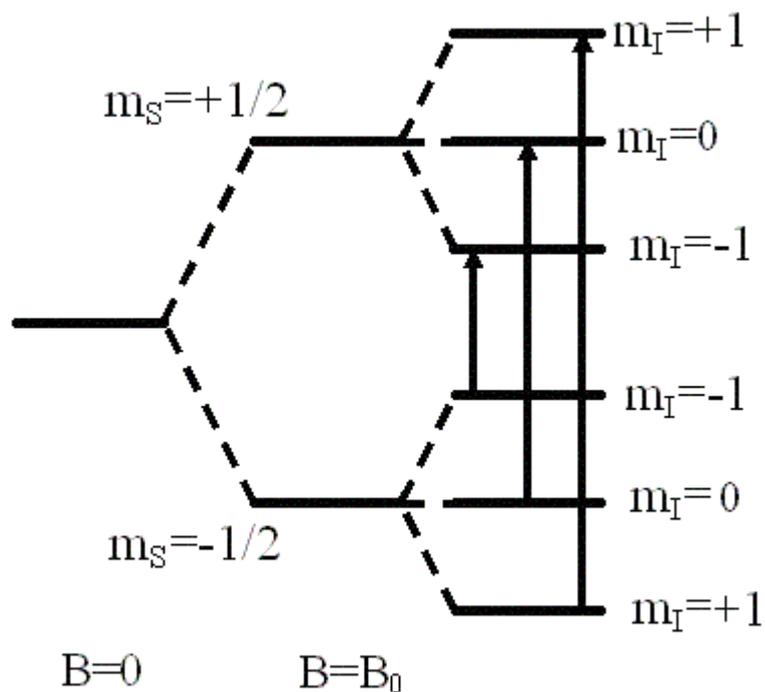


Рис. 4.8. Схема расщепления исходного энергетического уровня  $E_0$  электрона во внешнем поле и поле ядра со спином  $I = 1$  при фиксированном значении поля  $B=B_0$ .

Проверим соответствие переходов, обозначенных на рисунке, требованиям правил отбора ( $\Delta m_S = \pm 1$ ,  $\Delta m_I = 0$ ). Мысленно разделим диаграмму (Рис. 4.8) на верхнюю и нижнюю части. 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  $\Delta m_S = \pm 1$ . Для соблюдения второго правила нужно, чтобы  $m_I$  не менялось. Для переходов обозначенных на рисунке это условие также соблюдается.

Схему расщепления сигнала ЭПР в мультиплет (образование СТС) для азота представлена на рис. 4.9, аналогично рис. 4.6 для водорода.

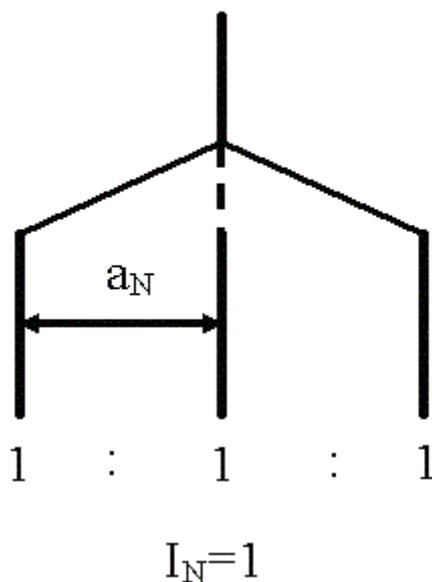


Рис. 4.9. Схема расщепления сигнала ЭПР на атоме азот (спин  $^{14}_7\text{N} = 1$ )

Аналогичным образом можно изобразить расщепление сигнала неспаренного электрона на атоме хлора (Рис. 4.10).

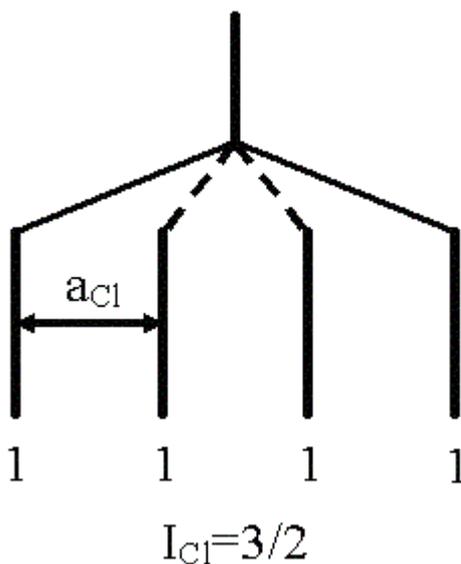


Рис. 4.10. Схема расщепления сигнала ЭПР на атоме хлора (спин  $^{35}\text{Cl} = 3/2$ ).

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:

$$N = 2I + 1 \quad (4.14)$$

где  $I$  – ядерный спин атома.

Данные о константах сверхтонкого взаимодействия электрона с ядром для различных атомов представлены в табл. 4.1.

Как видно из таблицы, константы ССВ зависят от свойств ядер ( порядкового номера элемента), а также вида и удаленности (n) АО, на которой расположен неспаренный электрон. В общем случае изотропное взаимодействие более эффективно, чем анизотропное.

Таблица 1. Константы сверхтонкого взаимодействия для атомов.

Изотоп (мТ)	Спин	Изотропные взаимодействия ( мТ)	Анизотропные взаимодействия
<sup>1</sup> H	1/2	50,8 (1s)	-
<sup>2</sup> H	1	7,8 (1s)	-
<sup>13</sup> C	1/2	113,0 (2s)	6,6 (2p)
<sup>14</sup> N	1	55,2 (2s)	4,8 (2p)
<sup>19</sup> F	1/2	1720 (2s)	108,4 (2p)
<sup>31</sup> P	1/2	364 (3s)	20,6 (3p)
<sup>35</sup> Cl	3/2	168 (3s)	10,0 (3p)
<sup>37</sup> Cl	3/2	140 (3s)	8,4 (3p)

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 называются эквивалентными как химически, так и магнитно. Оба протона во внешнем поле ведут себя независимо, т.е. могут ориентироваться «по полю», или «против поля». Заметим, что эти две ориентации имеют противоположные значения  $m_I$  по сравнению с  $m_S$ : ориентация «по полю» для электрона соответствует  $m_S = -1/2$ , а для протона  $m_I = +1/2$ . И наоборот. Это связано с противоположными зарядами протона и электрона.

Ориентация спинов	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\downarrow$
$\Sigma m_I$	<b>1</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>- 1</b>

с суммарным магнитным квантовым числом 1, 0, -1.

Таким образом, два протона могут увеличивать внешнее поле ( $\Sigma m_I = 1$ ), уменьшать ( $\Sigma m_I = - 1$ ), или оставлять его неизменным ( $\Sigma m_I = 0$ ). Для трех по величине магнитной индукции полей зеемановское расщепление приводит к образованию шести энергетических уровней (формально соответствует рис. 4.9). 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  $\Sigma m_I$  (см. диаграмму).

На рис. 4.11 представлены энергетические уровни неспаренных электронов, которые находятся во внешнем поле с индукцией  $B$  и взаимодействуют при этом еще и с магнитными полями двух эквивалентных протонов.

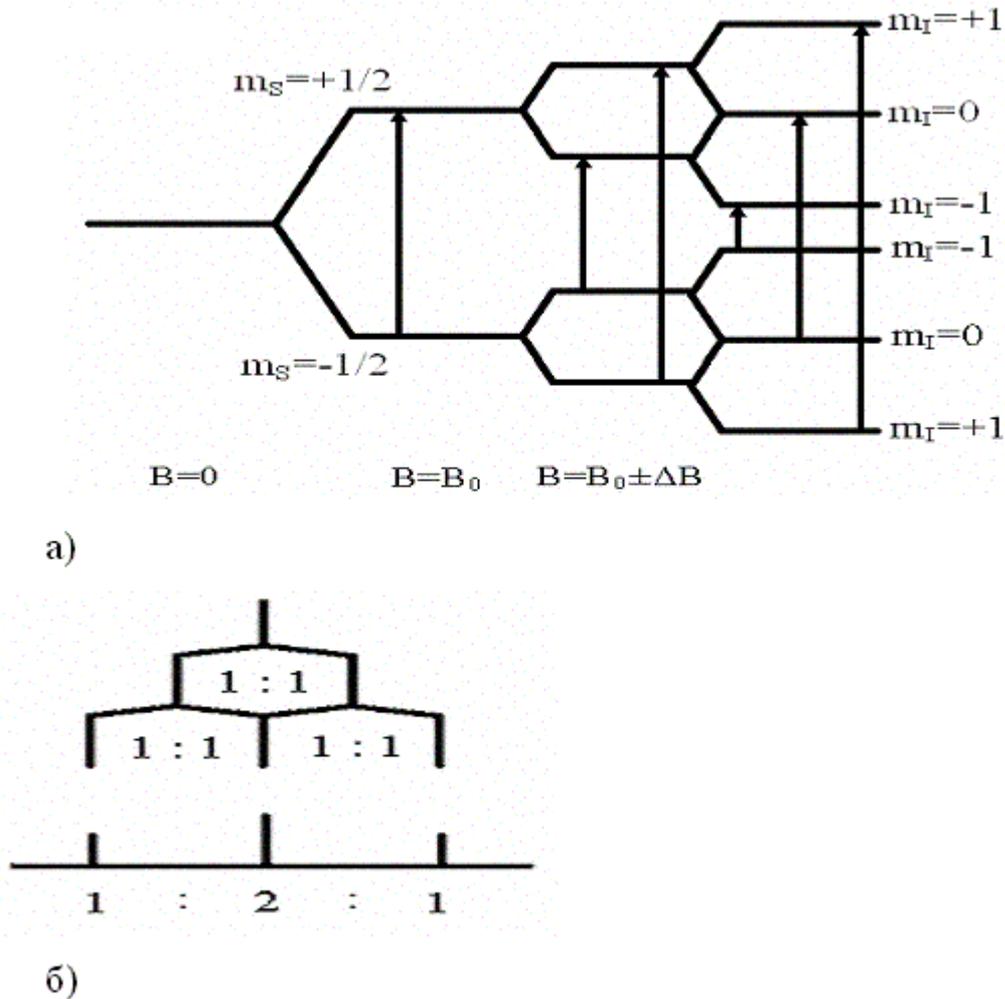


Рис. 4.11. Структура энергетических уровней неспаренных электронов в  $H_2$  (а) и последовательное расщепление сигнала при образовании СТС (б).

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

Мультиплет	Треугольник Паскаля	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.

Предлагается самостоятельно построить расщепление энергетического уровня неспаренных электронов  $E_0$  во внешнем магнитном поле, далее во внешнем поле, измененном ( $\pm$ ) магнитным полем одного протона, как приведено на рис. 4.5, затем на втором, эквивалентном первому, протоне. Полученный результат сравнить с данными треугольника Паскаля. Такая операция позволит освоить метод последовательного расщепления, основного и надежного приема теоретического построения сверх тонкой структуры спектра ЭПР.

Сверхтонкая структура спектров ЭПР органических и элемент органических соединений содержит много полезной научной информации и давно исследуется. Однако полного объяснения механизма магнитного взаимодействия неспаренного электрона с магнитными ядрами до настоящего времени нет.

Метильный радикал дает в спектре ЭПР квартет с соотношением интенсивностей 1 : 3 : 3 : 1 . Такой спектр соответствует по треугольнику Паскаля. расщеплению на трех эквивалентных протонах. Но неспаренный электрон, исходя из строения этого радикала (рис.12), находится достаточно далеко от протонов и располагается на АО, ортогональной плоскости, содержащей атомы водорода. Поэтому ни один из отмеченных выше механизмов СТС не будет эффективным.

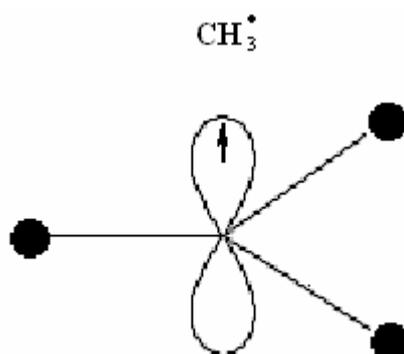


Рис. 4.12. Строение метильного радикала.

Для подобных случаев предложен поляризационный механизм магнитного электрон – ядерного взаимодействия. Основой этого взаимодействия является поляризация связей под действием магнитного поля ядра и электрона. Даже на первый взгляд видно, что такой сложный механизм является не прямым, а скорее опосредованным, что и приводит к малым значениям константы СТВ. Константа СТВ для метильного радикала составляет около 24 гаусс, против ~ 510 гаусс в атоме водорода.

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. ЭПР – спектр ион – радикала бензола состоит из семи линий (секстет). Соотношение интенсивностей в мультиплете 1:6:15:29:15:6:1 (рис. 4.13).

Было установлено, что константа СТВ в метильном, арильном и других близких по строению радикалах, где неспаренный p-электрон находится на p – орбитали углерода (или делокализован в пределах  $\pi$  - МО), зависит от его электронной плотности на атоме

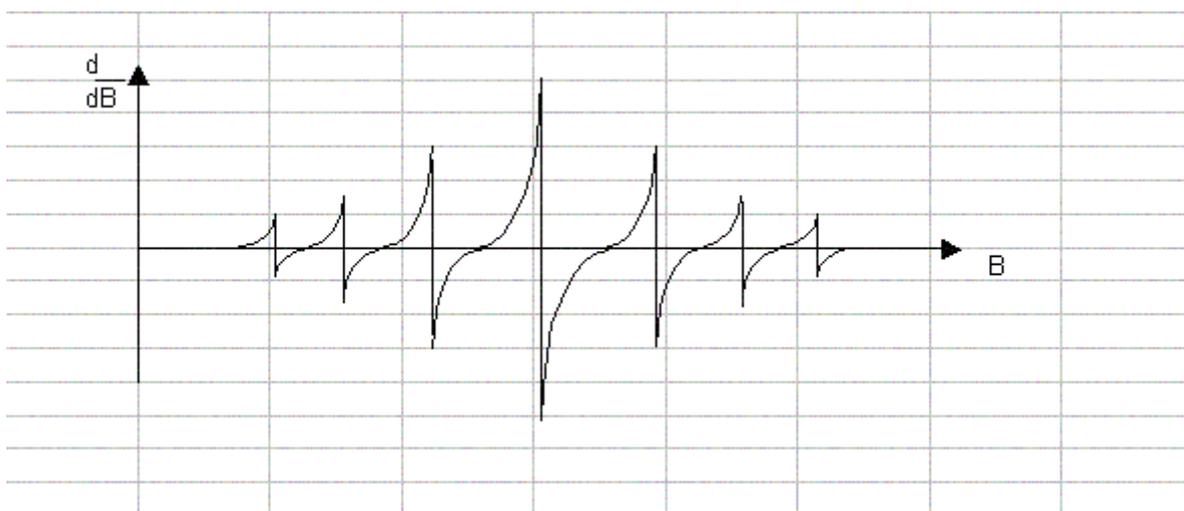


Рис. 4.13. Спектр ЭПР анион – радикала бензола в растворе.

углерода, который связан с расщепляющими атомами водорода (точнее протонами). Мак – Коннеллом предложено простое соотношение, которое позволяет определить константу СТВ ( $a$ ), исходя из электронной плотности неспаренного электрона на атоме углерода:

$$a = Q c_i^2 \quad (4.15)$$

где  $Q$  - константа Мак – Коннелла,  $c_i$  – коэффициент при атомной орбитали данного атома углерода в молекулярной орбитали, на которой находится неспаренный электрон,  $c_i^2$  - называют спиновой плотностью, поскольку она соответствует вероятности нахождения неспаренного электрона на  $i$ -том атоме углерода. Под  $i$ - тым атомом подразумевается тот атом углерода, с которым связаны расщепляющие протоны. Конкретно для радикала  $CH_3^\bullet$ ,  $c_i^2 = 1$  и  $a = 24$  гаусса. Таким образом, в рассмотренной модели константа Мак – Коннелла

$Q = 24$  гаусса.

Возвращаясь к анион – радикалу бензола можно считать, что неспаренный (лишний) электрон находится на четвертой (из 6 – ти ) МО и равномерно распределен между всеми шестью атомами углерода. Именно одинаковая спиновая плотность неспаренного электрона делает все шесть протонов  $C_6H_6^-$  эквивалентными, что соответствует спектру на рис. 4.12. Такие радикалы как метильный или ион-радикал бензола относят к  $\pi$  - радикалам, у них неспаренный электрон локализован на  $p$  - АО, или находится на  $\pi$  - МО.

Экспериментально  $Q$  варьируется от 2,2 до 2,8 мТ (22 – 28 Гс).

При решении задач по ЭПР - спектрам для углеводородов с сопряженными связями часто пользуются величиной  $Q = 2,4\text{мТ} = 24\text{Гс}$ , полученной расчетным способом с помощью метода Хюккеля для ароматических радикалов.

Итак, для  $\pi$  - радикалов спиновая плотность на атомах водорода зависит от плотности неспаренного электрона на том атоме углерода, с которым данный атом водорода связан. Величина расщепления в первом приближении определяется уравнением Мак-Коннела. Задача построения теоретического спектра ЭПР сводится к задаче о нахождении плотности неспаренного электрона на каждом из атомов, образующих радикал и участвующих в распределении этой плотности. Оптимальным методом для такого расчета является метод МО ЛКАО в различных его приближениях.

Другой тип радикалов это  $\sigma$  - радикалы, например формильный радикал, в которых электрон локализован на  $\sigma$  - орбитали. Для них характерна большая константа СТВ (константа  $a$  для  $H - C = O$  составляет 13 мТ, т. е. 130 Гс).

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

1. При наличии  $n$  эквивалентных ядер, обладающих спином  $I$ , с которыми осуществляется сверхтонкое взаимодействие, в спектре должен наблюдаться мультиплет с количеством линий  $N = (2nI + 1)$  линиями. Для радикала  $CH_3^\bullet$  в соответствии с формулой это составит:  $2 \cdot 3 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 4$ , как уже отмечалось на с.23. Интенсивности 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 для одного атома и равно пяти для двух эквивалентных атомов.

2. Общая формула для подсчета количества линий в СТС спектра ЭПР запишется произведением:  $N = (2n_1 I_1 + 1) \cdot (2n_2 I_2 + 1) \cdot \dots$  и т.д., где  $n_1, n_2, \dots$  количество эквивалентных атомов в 1 - ой, 2 – ой и т.д. группах эквивалентных атомов, имеющих ядерные спины  $I_1, I_2 \dots$  и т.д. 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 формуле дает  $N = (2 \cdot 1 \cdot \frac{1}{2} + 1) \cdot (2 \cdot 1 \cdot \frac{1}{2} + 1) = 4$ .

Это соответствует результатам, полученным при построении теоретического спектра (рис. 4.13).

3. Соотношение интенсивностей в мультиплете СТС в случае различных величин констант ( $a$ ) следует определять по результатам построения последовательных расщеплений на атомах. При построении спектра удобнее сначала проводить расщепление сигнала на ядрах (атомах) с большим значением константы ( $a$ ), хотя конечный результат не зависит от последовательности операций расщепления.

Величины констант СТВ зависят от распределения неспаренного электрона.

#### **Литература к главе 4**

1. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. Резонансные и электрооптические методы. – М.: Высшая школа, 1989.
2. Драго Р. Физические методы в химии. Пер. с англ. – М.: Мир, 1981. Т.1,2
3. Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практика приложения метода ЭПР. – М.: Мир, 1975

**Физические методы исследования неорганических  
веществ и материалов**

**Составители:**

**Пахомов Лев Георгиевич**

**Черноруков Николай Георгиевич**

**Сулейманов Евгений Владимирович**

**Кириянов Константин Викторович**