

Спектроскопия молекул, ионов и радикалов:

как "химические" частицы откликаются на
переменные поля и что из этого может
извлечь физик

Вопросы и консультации:
feldman@rc.chem.msu.ru

Вместо вступления

- **Химия – это область физики....**
- *...но физики об этом не знают, а химики не хотят знать*

О чем пойдет речь

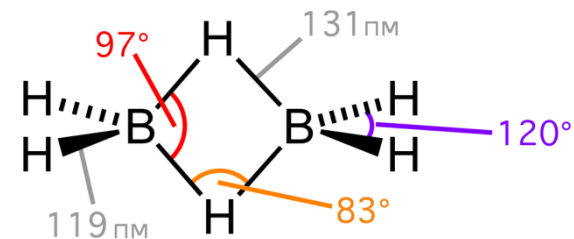
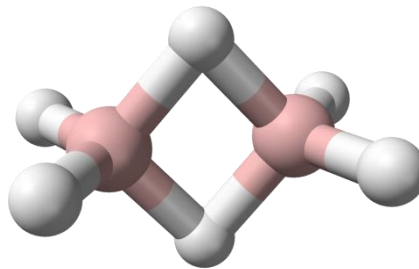
- «Химические» частицы: определения, критерии и парадоксы
- Энергетическая шкала в химии
- Спектры и структура молекулярных частиц: общая постановка
- Колебательные спектры: гармонический осциллятор и его квантово-механический аналог
- Правила отбора и интенсивность спектров
- Магнитный резонанс: спектроскопия во внешних полях
- Что можно извлечь из спектров молекул ?

Что такое «молекулы» ?

- Википедия: «**Молекула** (новолат. *molecula*, уменьшительное от лат. *moles* — масса) — **электрически нейтральная (?) частица, образованная из двух или более связанных ковалентными связями (??) атомов**»
- Там же: «в физике... к молекулам также причисляют **свободные атомы (???)**»
- Есть ли атомы в молекуле ?
- Квантово-механический подход: **Молекула - система из взаимодействующих электронов и атомных ядер**
- Где граница между «молекулой» и «окружением» ?
- Рабочее определение: **Молекула – устойчивая система из двух и более атомов, связанных относительно сильными взаимодействиями («химическими связями»)**
- Необходимы количественные критерии !
- Устойчивость: время жизни > периода внутримолекулярных колебаний
- Иерархия взаимодействий: $E_{\text{intra}} \gg E_{\text{inter}}$ (для конденсированных сред)
- Межмолекулярные взаимодействия можно рассматривать как возмущения
- Требования «электронейтральности» и «валентной насыщенности» в общем виде **не обязательны**

Примеры и способы представления молекул

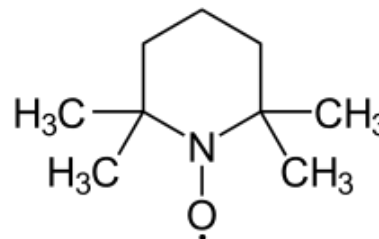
- Молекулы: O_2 и $NaCl$ в газовой фазе, H_2O в жидкой воде, $HArF$ в твердом аргоне, ДНК....
- Немолекулы: ArH в газе (критерий устойчивости), $NaCl$ в кристалле хлорида натрия (критерий иерархии взаимодействий)...
- Размеры молекул:
- «Обычные» молекулы – 0.3 – 3 нм
- Макромолекулы (и биомолекулы) – до 100 – 1000 нм



Химическая формула – способ формальной записи, не отражающий структуру молекулы

Парамагнитные молекулы: свободные радикалы

- Большинство «обычных» молекул электронейтральны ($Z = 0$), имеют завершённую электронную оболочку и не обладают собственным магнитным моментом ($S = 0$, основное состояние - синглетное).
 - Исключение: молекула O_2 ($S = 1$, основное состояние – триплетное)
 - Свободные радикалы – парамагнитные молекулы с открытой электронной оболочкой (неспаренным электроном): $S = 1/2$, основное состояние – дублетное
 - Радикалы обычно образуются при разрыве химических связей :
 - $H_2O \rightarrow H\cdot$ (свободный атом) + $\cdot OH$ (молекулярный свободный радикал)
 - $CH_3OOSCH_3 \rightarrow CH_3O\cdot + \cdot OCH_3$
 - Устойчивы ли свободные радикалы ?
 -да, если рядом нет других радикалов
 - Очень устойчивые радикалы – нитроксилы
- Общее свойство радикалов – наличие собственного магнитного момента → чувствительность к внешним и локальным магнитным полям*



Заряженные молекулы: ион-радикалы и диамагнитные ионы

- Катион-радикалы – «молекулы без электрона» ($Z = +1, S = \frac{1}{2}$)



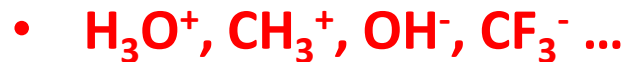
(могут быть получены из *любых молекул*)

- Анион-радикалы – «молекулы с лишним электроном» ($Z = -1, S = \frac{1}{2}$)



(только из молекул, обладающих *сродством к электрону*)

- Ион-радикалы чувствительны к внешним и локальным *электрическим и магнитным полям*
- Диамагнитные ионы – ионы с завершенной электронной оболочкой ($Z = \pm 1, S = 0$)



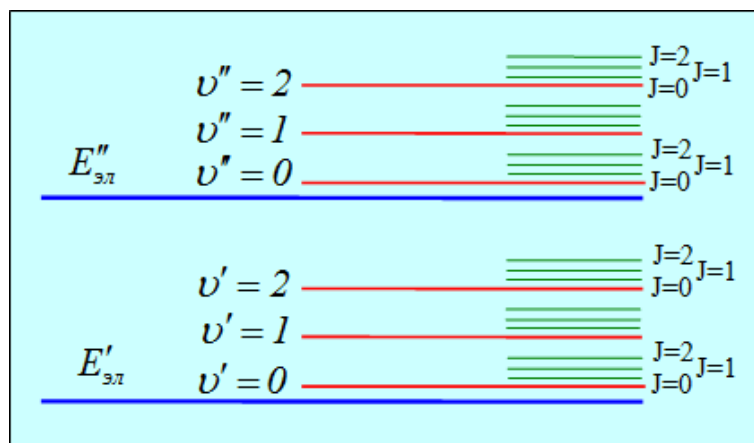
- Радикалы, ион-радикалы и диамагнитные ионы являются *молекулами* с точки зрения критериев устойчивости и иерархии взаимодействий

Выделение подсистем. Энергетическая структура молекул

- **Приближение Борна-Оппенгеймера** (частный случай адиабатического приближения):

$$E_{tot} = E_{el} + E_{nucl}$$

- Электроны «движутся» намного быстрее ядер $\rightarrow$ выделение «быстрой» и «медленной» подсистем ($v_{el} \gg v_{nucl}$)



Другие подсистемы («сверхмедленные»):

- межмолекулярная (в конденсированных средах): $\nu \sim 10^{12} - 10^{13}$ Гц
- спиновая (для парамагнитных молекул) $\nu \sim 10^7 - 10^{10}$ Гц

Энергетическая шкала в химии: некоторые соотношения и характерный масштаб

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} \quad \left(\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}\right) \quad h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}; c = 3 \cdot 10^8 \text{ м/с} (3 \cdot 10^{10} \text{ см/с})$$

Молекулярная шкала	Лабораторная шкала
$e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$	$F = eN_A \approx 96500 \text{ Кл/моль}$
$k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$	$R = k_B N_A = 8.31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$
1 эВ	96.5 кДж/моль (23 ккал/моль)
«Тепловой масштаб»: $E = k_B T$ ($E = RT$) при $T = 293 \text{ К}$	
~0.025 эВ	~2.4 кДж/моль
Внутримолекулярные колебания ($\bar{\nu} = 400 - 4000 \text{ см}^{-1}$, $\nu \sim 10^{13} - 10^{14} \text{ Гц}$)	
0.05 – 0.5 эВ	5 – 50 кДж/моль
Диссоциация химических связей (D_0)	
1 – 5 эВ	100 – 500 кДж/моль
Первый потенциал электронного возбуждения	
1 – 10 эВ	100 – 1000 кДж/моль
Первый потенциал ионизации (IP)	
~ 10 эВ	~ 1000 кДж/моль

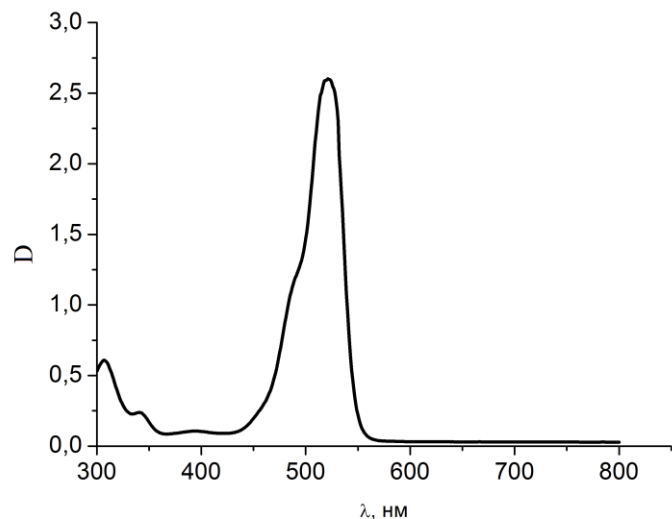
Что такое «спектроскопия» применительно к молекулам ?

- Википедия: **«Спектроско́пия** — раздел физики, посвящённый изучению спектров **электромагнитного излучения (??)»**
- Там же... **«Спектр** - (лат. spectrum «видение») в физике — распределение значений **физической величины (??)»**
- Рабочее определение: **Спектроскопия молекул – изучение зависимости интенсивности отклика молекулярных систем от частоты электромагнитного излучения**
- **«Отклик» – поглощение, испускание, рассеяние**
- Вместо **частоты** можно использовать волновое число, длину волны, энергию и другие связанные с ними величины
- **Спектры** дают информацию об **энергетической структуре молекул – «собственной»** или **«наведенной»** (проявляющейся при наложении внешних полей)
- Отклик может быть обусловлен взаимодействием с компонентами **E** или **B** переменного электромагнитного поля
- Важно: спектр наблюдается **не от отдельной молекулы** а от большого числа молекул (**статистического ансамбля**)

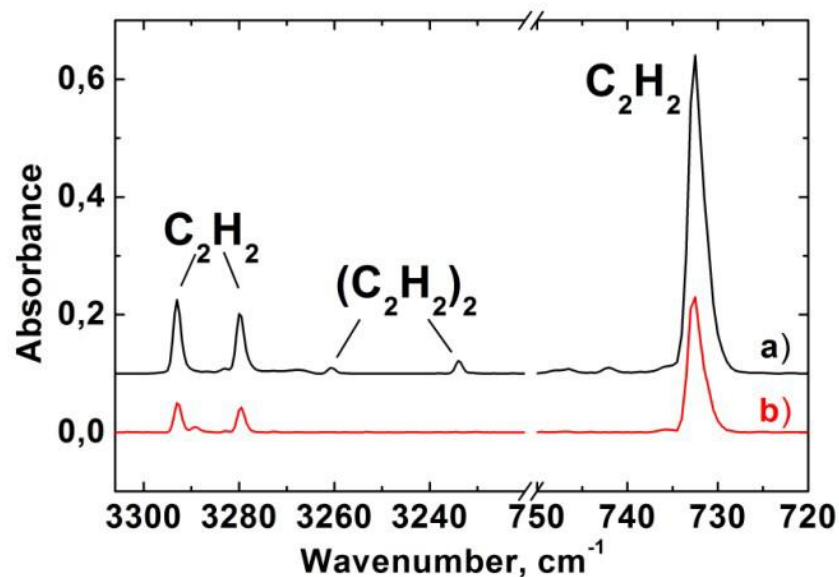


Е, эВ	$4 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-4}$			0,6		3	6	100	12000
ν , ГГц	1	100			$1,5 \cdot 10^5$	$4 \cdot 10^5$	$7,5 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^6$	$2,5 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^9$
ν , см ⁻¹	0,03	3	50	200	5000		25000	50000	$8,3 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^8$
λ , нм	$3 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^5$		2000	700	400	200	12	0,4

Примеры спектров различных типов



Электронный спектр поглощения красителя
Родамина 6G в водном растворе
(по оси X – длина волны)



ИК (колебательный) спектр поглощения молекул
 C_2H_2 в твердом криптоне при 7 K
(по оси X – волновое число)

В электронных спектрах поглощения часто наблюдается только одна основная полоса даже для достаточно сложных молекул

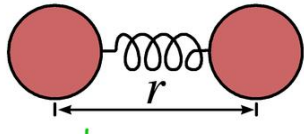
В колебательных спектрах обычно наблюдается несколько полос даже для относительно простых молекул

Физическая интерпретация спектров

- Классическая физика, в принципе, не объясняет происхождение дискретных спектров молекул...
-но классические представления бывают весьма полезны !

Внутримолекулярные колебания двухатомных молекул: гармонический осциллятор

Классическая модель



$$F = -kx$$

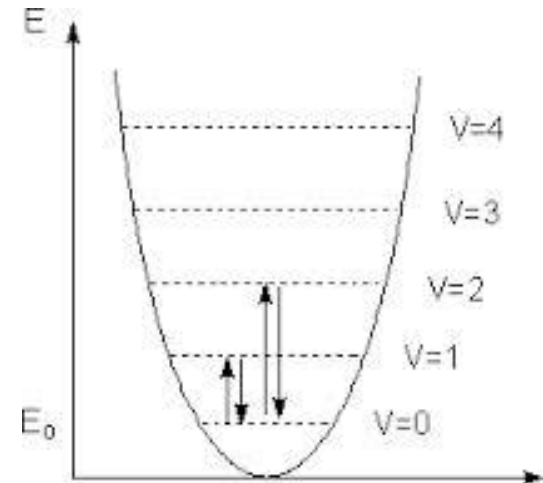
$$V = \frac{kx^2}{2}$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

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

k – силовая постоянная
(константа жесткости)

m - приведенная масса



Условие квантования:

$$E_v = h\nu\left(v + \frac{1}{2}\right)$$

$V = 0, 1, 2, \dots$ - колебательное квантовое число

Переход $0 \rightarrow 1$: $\Delta E = h\nu$ («основной тон»)

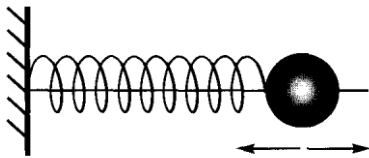
Переход $0 \rightarrow 2$: $\Delta E = 2 \cdot h\nu$ («первый обертоны»)

Переходы $0 \rightarrow n$: $\Delta E = n \cdot h\nu$ («высшие обертоны»)

В спектрах чаще всего проявляется основной тон (обертоны намного «слабее»)

Влияние параметров осциллятора

При $m_1 \ll m_2$ $\mu \approx m_1$
(«закрепленная пружина»)



Молекула	$\bar{\nu} = \nu / c, \text{см}^{-1}$	$k, \text{Н/м}$
H-F	3958	880
H-Cl	2885	480
H-Br	2559	380
H-I	2230	290

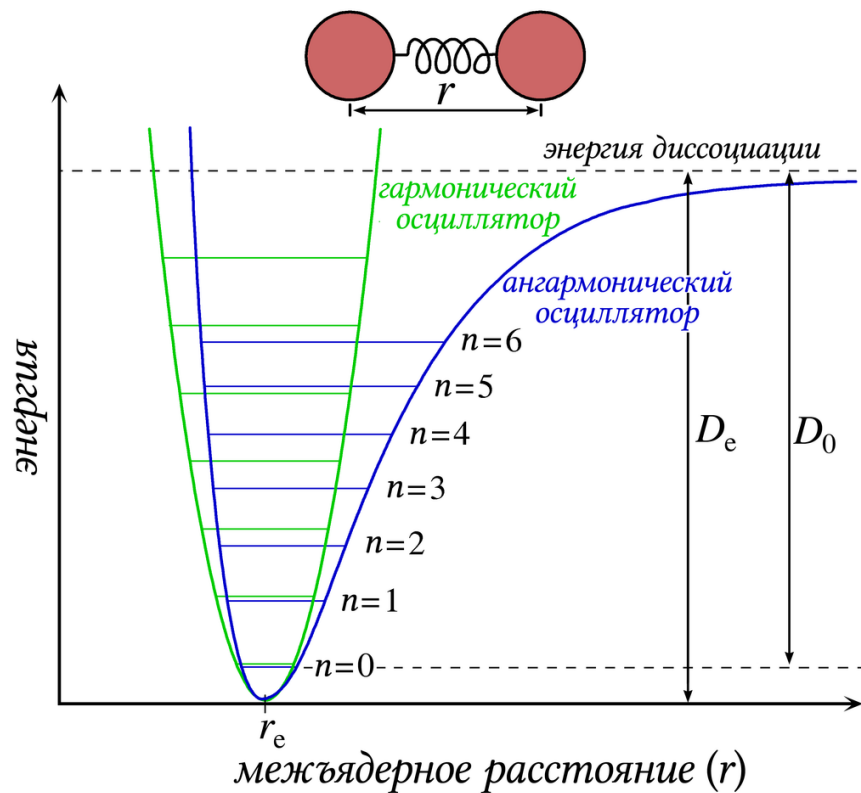
Изотопный эффект:
замена H на D в молекуле
HX с одинаковым X
(k меняется мало !)

В этом ряду главную роль играет изменение
 k , а не μ !

В пределе $\nu(\text{H})/\nu(\text{D}) \approx \sqrt{2}$

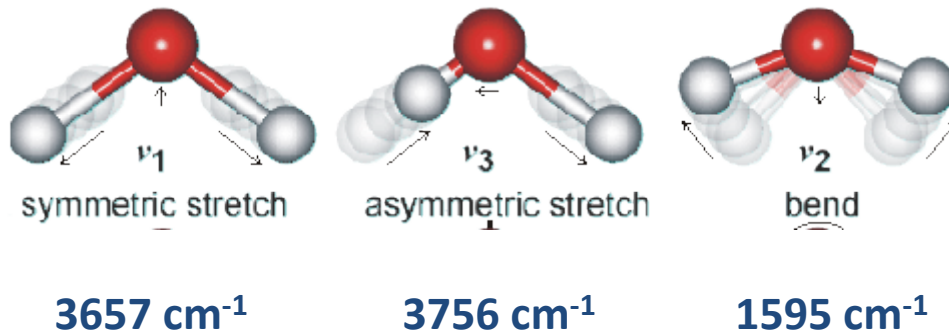
Реальные молекулы: ангармонический осциллятор

- Ангармонизм имеет более существенное значение для «мягких» молекул



Колебательные спектры многоатомных молекул

- Общее число нормальных колебаний в молекуле из N атомов:
- $3N - 6$ (нелинейная молекула)
- $3N - 5$ (линейная молекула)
- Различают валентные (stretching) и деформационные (bending) колебания



Нормальные колебания молекулы воды

Правила отбора и интенсивность: всегда ли наблюдаются ИК-спектры ?

- Поглощение энергии происходит **только в том случае**, если при колебании **изменяется дипольный момент** (смещается электрический центр молекулы) – в этом случае осциллирующий диполь взаимодействует с компонентой ***E*** переменного электромагнитного поля, и совершается электрическая работа

- **Правило отбора :**

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q}\right)_{Q=0} \neq 0$$

- (*Q – координата нормальных колебаний*)
- **Следствия:**
- 1) Колебания двухатомных гомоядерных молекул (**H₂, O₂, N₂, Cl₂**) не активны в ИК-спектре
- 2) Любые другие молекулы имеют хотя бы одно активное колебание в ИК-спектре
- 3) Чем ниже симметрия молекулы, тем богаче ИК-спектр → применение теории групп
- 4) Чем больше изменение дипольного момента при колебании, тем больше интенсивность отклика

Магнитный резонанс

- Спектры магнитного резонанса – отклик молекулы на компоненту ***B*** переменного электромагнитного поля
- Проявляется при наложении дополнительного «постоянного» (или медленно изменяющегося) **внешнего магнитного поля**
- **Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР)** – отклик электронной спиновой системы парамагнитных молекул (радикалов и ион-радикалов)
- **Ядерный магнитный резонанс (ЯМР)** – отклик ядерной спиновой подсистемы любых молекул, содержащих магнитные ядра (^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P и многие другие)

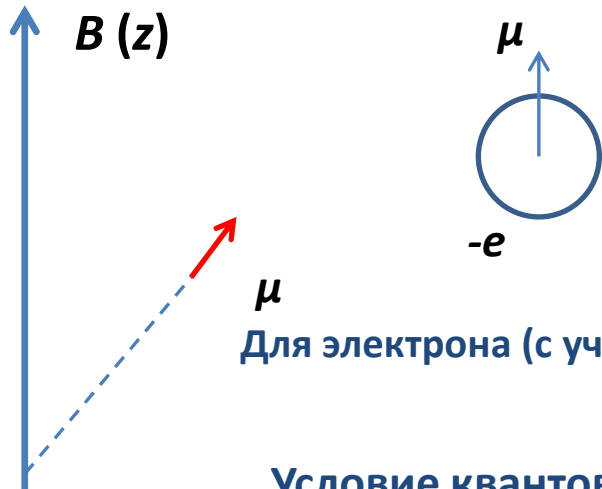
Происхождение магнитного резонанса: магнитный диполь во внешнем магнитном поле

Классический диполь, сопряженный
с круговым электронным током

$$E = -\mu B \cos(\mu, B) = -\mu_z B$$

$$\mu_z = \gamma p_z$$

$$\gamma = -\frac{e}{2m_e} \quad (\text{гиромагнитное отношение})$$



Для электрона (с учетом вклада орбитального и спинового момента): $\gamma = -\frac{ge}{2m_e}$

Условие квантования:

$$p_z = M_s \hbar = M_s \frac{h}{2\pi}$$

$$E = -\gamma M_s \frac{h}{2\pi} B = g M_s B \frac{eh}{4\pi m_e} = g M_s \beta_e B \quad M_s - \text{спиновое квантовое число}$$

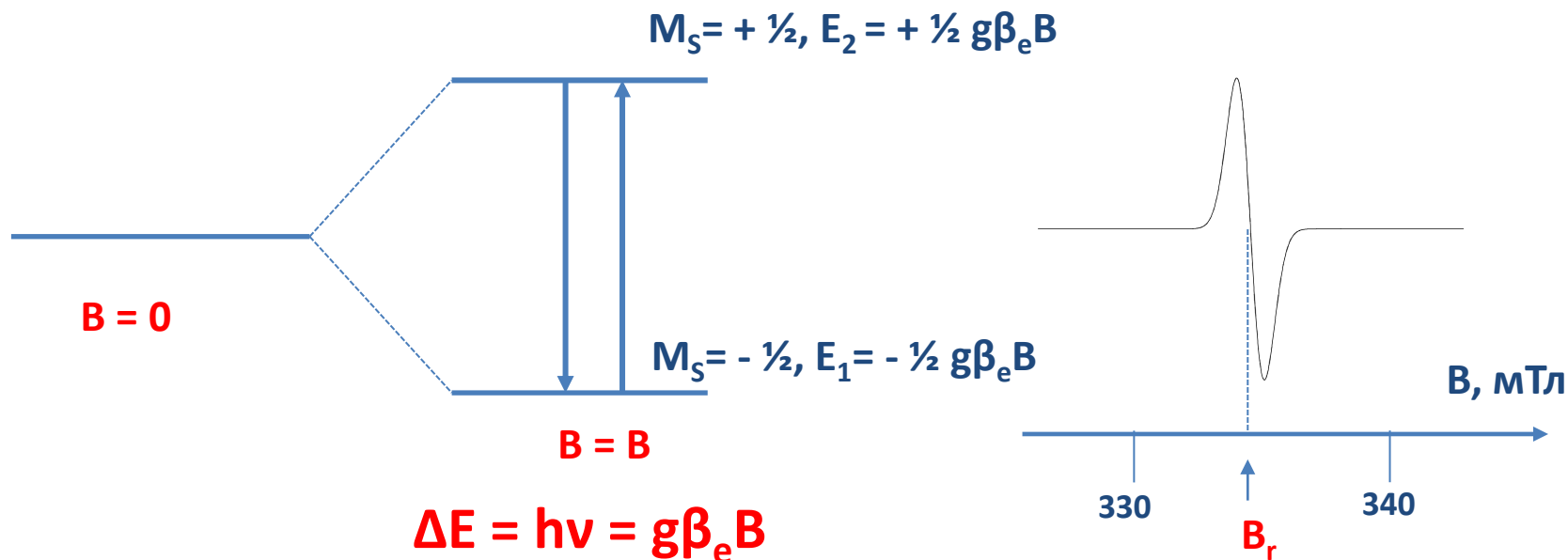
$$\beta_e = \frac{eh}{4\pi m_e} \quad \text{электронный магнетон Бора – квант магнитного момента}$$

Аналогично вводится ядерный магнетон Бора β_N при рассмотрении ЯМР

$\beta_e / \beta_N = m_p / m_e \sim 10^3 \rightarrow$ энергии взаимодействия в ЯМР гораздо ниже, чем в ЭПР

Расщепление уровней. Эффект Зеемана

Для системы с $S = \frac{1}{2}$: $M_S = \pm \frac{1}{2}$



Структура проявляется только при наложении внешнего магнитного поля
(уровни *вырождены* при $B = 0$)

Спектр может быть получен двумя способами: $I = f(\nu)$ при $B = \text{const}$ и $I = f(B)$ при $\nu = \text{const}$

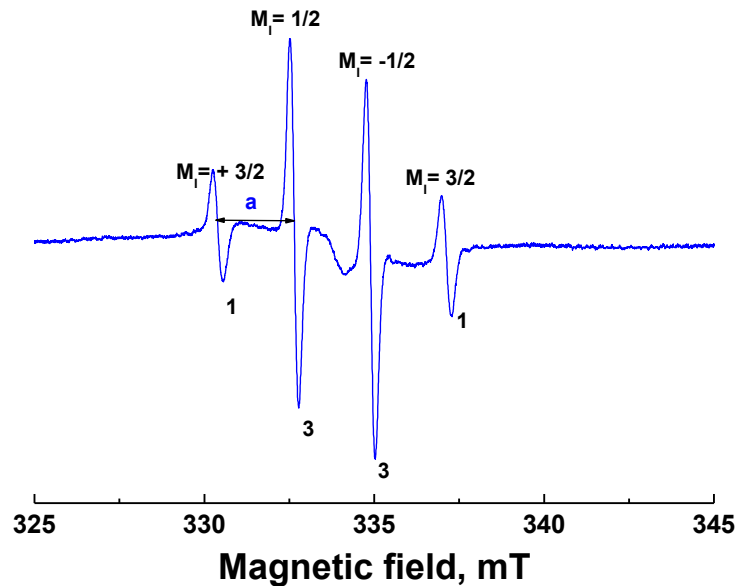
На практике используется второй способ. Обычно спектр регистрируют в форме *первой производной сигнала поглощения*

Влияние локальных полей

- На спектры ЭПР влияют локальные поля «соседних» магнитных ядер в молекуле за вследствие сверхтонкого взаимодействия (СТВ)

- $$B_{eff} = B + \Sigma B_{loc}$$

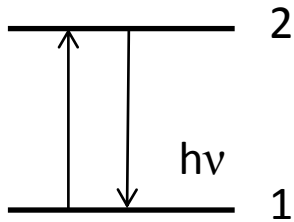
- СТВ – основной источник информации о структуре парамагнитных молекул (дополнительное расщепление)



Спектр электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) радикалов CH_3 в твердом аргоне при 16 К (первая производная сигнала поглощения)

Заселённость уровней и влияние температуры

Переходы «снизу вверх» (поглощение) и «сверху вниз» (испускание) **равновероятны** (эффект определяется разностью заселенностей уровней)



$$\frac{n_2}{n_1} = \exp(-\Delta E/kT)$$

«Горячая спектроскопия» (заселен только нижний уровень энергии)

$\Delta E \gg kT$, $n_1 \gg n_2$, $\Delta n \approx n_1$, изменение температуры в обычных пределах практически не влияет на распределение (электронная и колебательная спектроскопия)

«Холодная спектроскопия» (заселенность уровней почти одинакова)

$\Delta E \ll kT$, $n_1 \approx n_2$, $\Delta n = n_1 [1 - \exp(-\Delta E/kT)] \approx \Delta E/kT \sim 1/T$ (ЭПР, ЯМР)

Что может дать спектроскопия: нерутинные приложения

- Структура молекул: тонкие детали (от малоатомных молекул до биомолекул)
- Верификация квантово-механических расчетов
- Исследования межмолекулярных взаимодействий
- Идентификация молекул, ионов и радикалов в межзвездном пространстве (астрофизика и астрохимия)
- Динамика молекул
- Молекулы во внешних полях