

Физические методы исследования

Лекция №1

7.02.2005

Классификация методов.

- Химические методы (структурные, аналитические):
 - встроенный спектр
 - химический состав
 - функциональный анализ
- Физические методы

Аналитические	Спектроскопия: эмиссионная, рентгено-флуоресцентная, ионная, нейтрально-активационный анализ
Разделение смесей	Хроматография
Определение молекуллярной массы	Фирбрография, седиментация, лддс-спектрометрия, криоскопия и т.д.
Микроскопия	оптическая, электронная, атомно-силовая
Электрокинетика	Окисительно-восстановительные потенциалы
Термокинетика	Термометры, спектр, энергия света
Структурные	Теоретические (квантовая химия), экспериментальное

Экспериментальные структурные методы.

Спектральное:

1. Взаимодействие с излучением (от лучей до радиоволн)
2. Взаимодействие вещества с полями
3. Взаимодействие с потоком частиц.

Неспектральное:

1. Масс-спектрометрия
2. Дифракционное
3. Электрические свойства
4. Оптические свойства
5. Магнитные свойства

Физические методы, как правило, являются неразрушающими, исключением является масс-спектрометрия.

Аудитивное метод

Молекулярная рефракция:

$$MR = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \cdot \frac{M}{d}, \quad n - \text{показатель преломления}$$

M - молекулярная масса
d - плотность при данной температуре

Использовалась в 60-х годах для установления состава смесей.

Молекулярная рефракция может быть выражена суммой атомных рефракций (для D-линии Нана или линии водорода).

Дипольные моменты

$$P - \text{молекулярная поляризация: } P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N_0 \left(\alpha + \frac{M^2}{3kT} \right)$$

N₀ - число Авогадро

ε - диэлектрическая проницаемость

μ - дипольный момент

α - молекулярная поляризуемость

k - постоянная Больцмана

Из зависимости P от T $P = a + b/T$ определяют a и b (из угла наклона)

$$b = \frac{4\pi}{9} N_0 \frac{M^2}{k}; \quad \text{учитывая } M = 0,0127 \sqrt{B}$$

Дипольный момент молекул выражается как биквадратная сумма дипольных моментов связей.

Парахор:

$$\tau = C(d - \delta)^4, \quad \text{парахор } P = \frac{M\delta^{1/4}}{d - \delta} \quad \text{или } P = \frac{M\delta^{1/4}}{d}$$

τ - поверхностное напряжение жидкости

d - плотность

δ - плотность пара

C - постоянная

парахор - сумма атомных парахоров и инкрементов
Без единиц

Молекулярная восприимчивость:

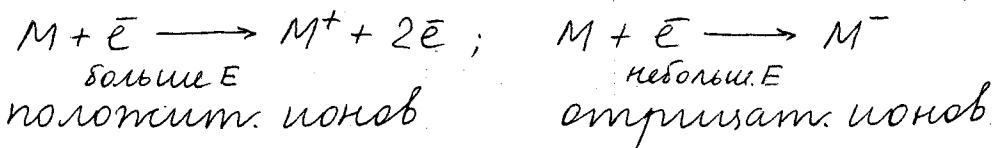
$$\chi_M = \sum \chi_A + \sum \lambda, \quad \chi_M - \text{молекулярная восприимчивость молекул}$$

χ_A - атомная восприимчивость

λ - инкременты связей и групп атомов

Macc - скримптонемус

Венецство ионизируется под действием электрического удара, излучения (лазерного), при столкновении с атомами или ионами, в сильном электрическом поле



Молекулярный ион - определение молекуларной массы
Биологический ион - фрагменты молекул, из которых
можно составить ее структурную формулу

Дифракционные методы

Рентгеноструктурный
анализ
электронографии
нейтронографии } координат, атомов, параметров
запечатленной структуры.

Узьгурене: $\lambda = c/v = ch/E$, $E = h\nu$, гең ракмасы $\lambda = h/mv$

а должно быть близко или меньше расстояния между атомами ($\approx 1 \text{ \AA}$), $\Delta = AO' - BO = r(\sin d_2 - \sin d_1)$, $R \gg r$

$$x = r(\sin \alpha_2 - \sin \alpha_1)/n \ll r, \text{ m. k.}$$

$$(\sin \alpha_2 - \sin \alpha_1)/n \ll 1$$

$\Delta = (2n+1)\lambda/2$ - более высокие

$\Delta = n\lambda$ - барна суммируемое

Рентгеновская гиперакция: $\lambda_p \approx 10^{-7} \text{ нм} = 10^{-10} \text{ м} = 1 \text{ \AA}^\circ$
(распространение на электронах)

Кристаллы: геммы

Электронография: $\lambda_{\text{эл}} = 5 \cdot 10^{-5}$ нм ($E = 40 - 60$ эВ)
 (расщепление в электрическом поле, создаваемом зеркалами и электронами)

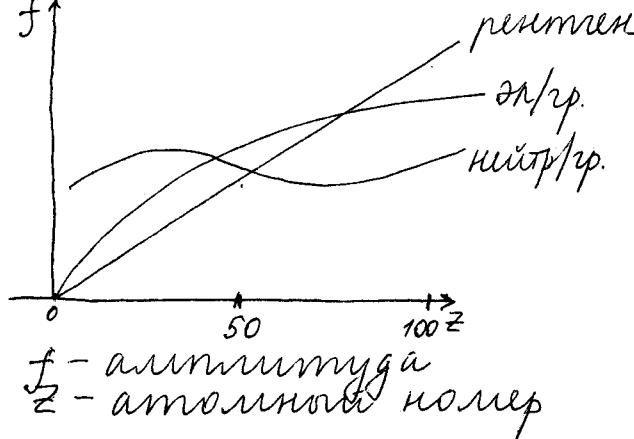
Тарн и тонкие пленки (10^{-5} - 10^{-6} см)

Неметаллы: $\lambda_H \approx 10^{-1}$ мкм (распространение на ядрах)

Кристалл: несколько лин.

Рассеиваящая способность.

$$I_p : I_{2\pi} : I_H = 1 : 10^6 : 10^{-2}$$



$f_p(\theta) \approx Z^{1/2}$ (Большие углы)
 $f_p(\theta) \approx Z$ (малые углы)
 $f_\theta(\theta) \approx Z^{2/3}$
 $f_n(\theta)$ явно не зависит

Спектральные методы:

Взаимодействие вещества с электромагнитными излучениями. Переходы между квантовыми состояниями.

- Энергетические состояния атомов и молекул
- Определение разности энергетических уровней по частоте перехода: $V = (E_i - E_f)/\hbar = \Delta E/\hbar$
- Определение вероятности перехода по интенсивности полос:



Свет + вещество поглощение, испускание, рассеяние
 Частота + вещество двоичная спектроскопия, неупругое рассеяние нейтронов, от-спектроскопия

Волновые характеристики излучения.

$$V = \frac{1}{T} \text{ (с}^{-1}\text{)} \quad V - \text{частота} \quad 1 \text{с}^{-1} = 1 \text{ Гц} \quad 1 \text{ кГц} = 10^3 \text{ Гц} \\ T - \text{период} \quad 1 \text{ МГц} = 10^6 \text{ Гц} \quad 1 \text{ ГГц} = 10^9 \text{ Гц}$$

$$\lambda = \frac{c}{V} = \frac{1}{\nu} \quad \nu - \text{волновое число (см}^{-1}\text{)} \quad \nu = 1/\lambda; \quad 1 \mu = 10^3 \text{ мкм} = 10^9 \text{ нм} = 10^{-10} \text{ А}^\circ$$

$$n = c/V \quad c - \text{скорость света в вакууме} \quad \lambda' = \lambda/n, \quad V - \text{скорость света в среде} \\ \text{воздух } n = 1,0003 \quad V \approx c \quad \lambda' \approx \lambda$$

$$V(\text{Гц}) \quad \nu(\text{Гц}) = \frac{3 \cdot 10^{10} (\text{см}/\text{с})}{\lambda (\text{см})} = \frac{3 \cdot 10^{17}}{\lambda (\text{нм})} \quad \left| \begin{array}{l} \nu (\text{см}^{-1}) \\ V (\text{см}^{-1}) = \frac{1}{\lambda (\text{см})} = \frac{10^7}{\lambda (\text{нм})} \end{array} \right.$$

Квантовые характеристики излучения.

$$E = hV \quad h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ дж\cdotс}$$

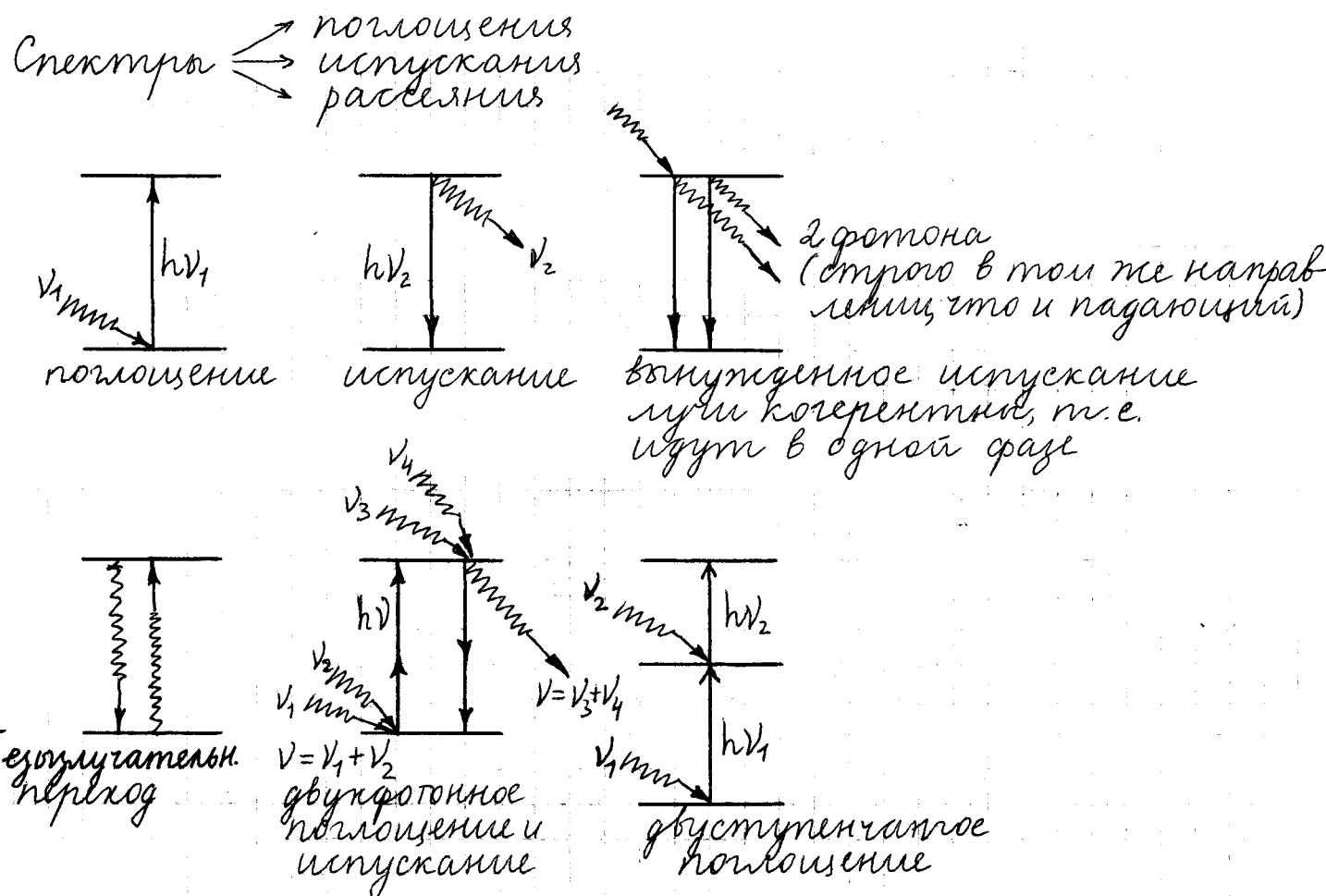
$$1 \text{ эрг} = 10^{-7} \text{ дж} \quad 1 \text{ ккал} = 4,19 \cdot 10^3 \text{ дж}$$

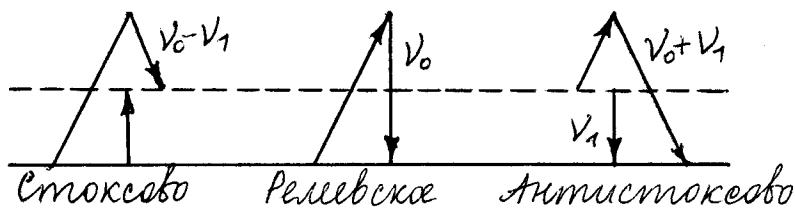
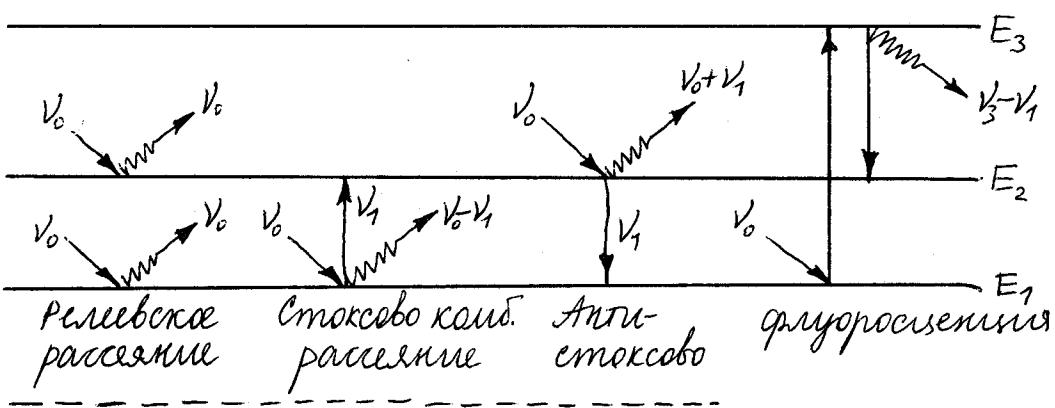
$$1 \text{ эВ} = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ дж} \quad 1 \text{ эВ} = 3,84 \cdot 10^{-23} \text{ дж} \quad 1 \text{ ккал} = 8061 \text{ см}^{-1}$$

$$\lambda (\text{нм}) = 10^7 / V (\text{см}^{-1}) = 28591,2 / E (\text{ккал/моль})$$

Спектроскопия - изучает взаимодействие электромагнитного излучения с веществом.

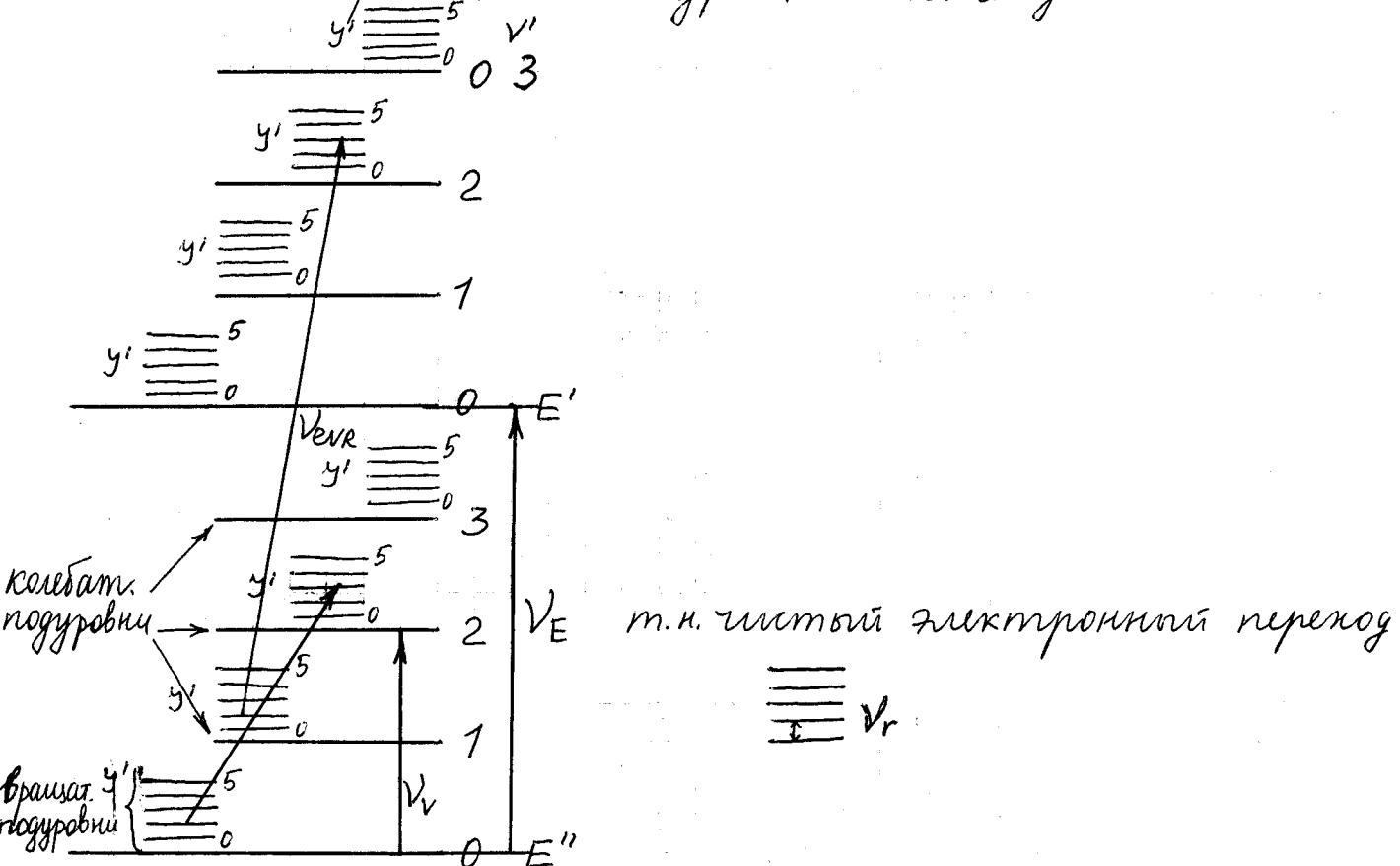
Излучение	$\lambda, \text{ см}$	$E, \text{ эВ}$	Вид спектроскопии	Природа уровней
У-лучи	$10^{-11} - 10^{-8}$	10^7	ЯГР-ядерное У-рентген (Месс-Баудер)	Дара атомов
Рентген	$10^{-8} - 10^{-6}$	10^5	Рентгеновские спектры	Внутренние электроны
УФ	$10^{-6} - 10^{-4}$	10	УФ-поглощение, флуоресценция, РЭС	Валентные электроны
ИК	$10^{-4} - 10^{-2}$	доли эВ	ИК-спектроскоп.	Колебания атомов
МВ	$10^{-1} - 10$	10^{-3}	МВ-спектроскопия	Вращение молекул
Радио	> 100	10^{-6}	ЯМР, ЭПР, ЯКР	Спиног ядер и электронов; квадрупольное моменты ядер





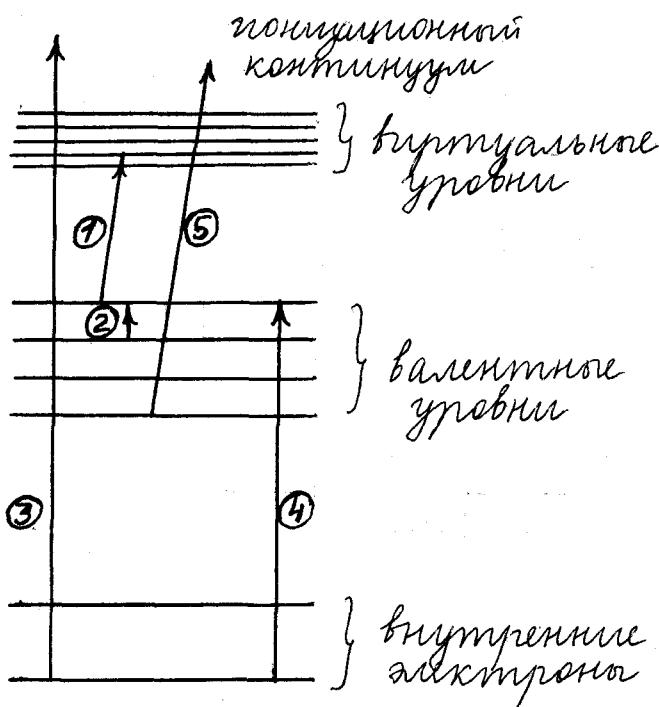
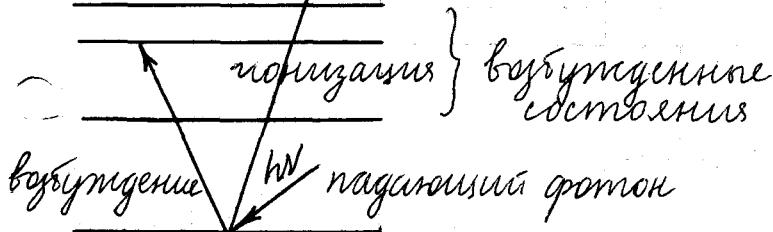
Считается, что, в отличие от флуоресценции, при которой начальном рассеянии происходит возбуждение на некоторой виртуальной уровне.

Схема термических управлений молекул.



Спектры могут быть электронные, калориметрические, браждиметрические и их вспомогательные спектры.

ионизационный континуум



- ① } УФ + Vis
- ② } Рентгеновские спектры поглощения
- ④ } Рентгеноэлектронные спектры (ESCA)
- ⑤ } Фотоэлектронные спектры

Классификация спектральных методов

- 1) По типу взаимодействия (поглощение, испускание, рассеяние, когерентное рассеяние, отражение)
- 2) По областям (ИК, УФ, МВ)
- 3) По объектам (атомы, молекулы, кристаллы и твердые тела)
- 4) По природе энергетических уровней (ЯМР, ЭПР, брандтоль или, колебательные и т.п.)
- 5) Линейная и нелинейная спектроскопия.

Применение

- 1) Идентификация веществ
- 2) Количественный анализ
- 3) Структурно-групповой (функциональной) анализ
- 4) Определение уровней энергии молекул
- 5) Определение расположения атомов и расстояний между ними
- 6) Определение зарядов на атомах
- 7) Исследование кинетики до 10^{-15} с
- 8) Время жизни возбужденных состояний, происходящее релаксации
- 9) Определение термодинамических параметров
- 10) Молекулярное взаимодействие
- 11) Дистанционное исследование состояния и строения вещества и температур газов.

- 12) Исследование микроколичеств и малых размеров
- 13) Изучение поверхности и адсорбции.
- 14) Исследование динамических процессов.
- 15) Гидрофобия и гидрофильность, внутреннее вращение
- 16) Радиальные переходы и т.д.

Закон потенциала света

Относительное количество поглощенного света не зависит от интенсивности падающего излучения; все последующие слои среды поглощают равные доли пропущенного через них света.

$$I_0 \xrightarrow{\square} I \quad T = \frac{I}{I_0} - \text{пропускание}$$

$$I = I_0 e^{-k'l} \quad (\text{Бурер 1729г})$$

$$\begin{aligned} \text{Бер 1862г} \quad D &= kcl \\ D &= Ecl \end{aligned}$$

$$D = \log \frac{1}{T} = \log \frac{I_0}{I}$$

$$\ln \frac{I_0}{I} = k'l \quad \log \frac{I_0}{I} = kl$$

$$k = 0,4343 k'$$

$$l = 1 \quad c = 1, \text{ то } k = E$$

E - молярной коэффициент поглощения

Количественный анализ

$$D = Ecl = \log \frac{I_0}{I}$$

- 1) Проверить соблюдение закона Ламберта-Бера
- 2) Наименьшая ошибка измерения - при работе в областях 20-80% поглощения
- 3) Поглощение лучше измерять в максимальных полосах поглощения
- 4) Необходимо знать величину E для данной длины волн.

$$c = \frac{D}{El}$$

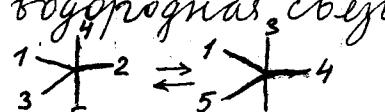
Анализ смесей

$$D^{\lambda_1} = E_1^{\lambda_1} c_1 l + E_2^{\lambda_1} c_2 l$$

$$D^{\lambda_2} = E_1^{\lambda_2} c_1 l + E_2^{\lambda_2} c_2 l$$

- 1) Если есть область, где одна из компонент не поглощает можно исследовать систему как однокомпонентную.
- 2) В случае перекрывания спектров решают систему уравнений!
- 3) Разностной метод. Компьютерное вычитание спектра одной из компонент.

Динамические процессы

$A-H...B \rightleftharpoons A...H-B^+$
однородная среда

Псевдовращение

Конформеризм
изомерия

Характеристические времена:

8МР	$10^{-3} - 10^{-5}$ с
ИК	$10^{-10} - 10^{-12}$ с
УФ	10^{-15} с

Чекрасов Юрий Степанович (к. 237)

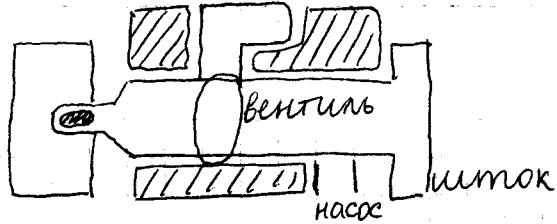
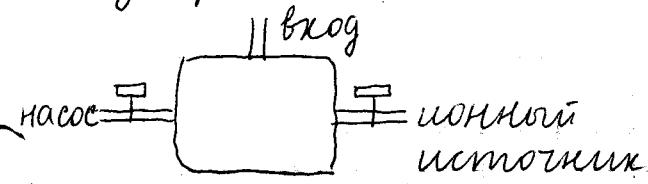
Масс-спектральный метод

Масс-спектрометрия основана на регистрации заряженных частиц, образующихся при ионизации вещества.

Метод деструктивный

Система ввода проб Ионный источник Аналитор масс Система сбора и обработки данных

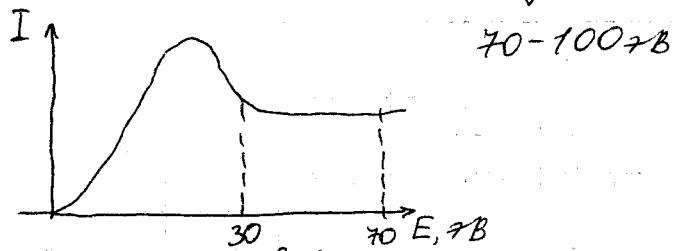
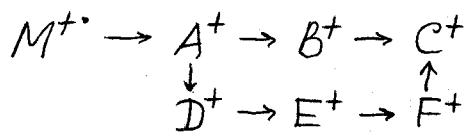
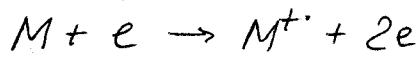
Ввод проб:



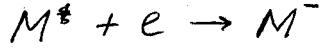
шламовая система

Методы ионизации

• Ионизация электронами (жесткий; летучие)



• Резонансный захват электронов (мягкий, жесткий; летучие)



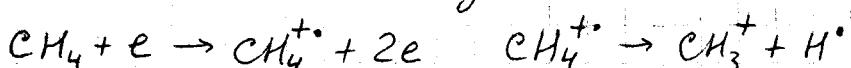
5 - 10 eV



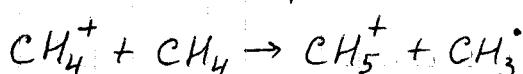
• Рентгенизация (мягкий, жесткий; летучие)

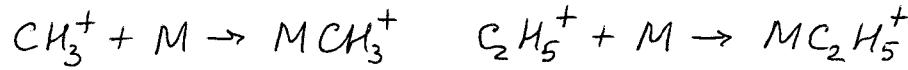
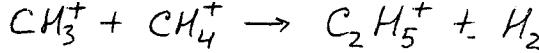


• Химическая ионизация (мягкий; летучие)



нужна вакуум
~0,1 атм.





- Переходная (мягкий, легкий; летучие)
 $Ar^+ + M \rightarrow M^+$

- Полевая ионизация (мягкий; легкие)

Происходит в градиенте электрического поля с применением линзаторов (проволока с дендритными кристаллами)

- Полевая десорбция (мягкий; не летучие)

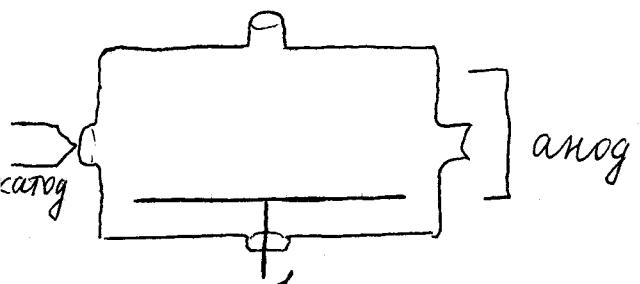
Линзатор погружается в р-р в-ва.

- Бомбардировка ускоренными атомами (мягкий; не летучие) в-во берется в матрице

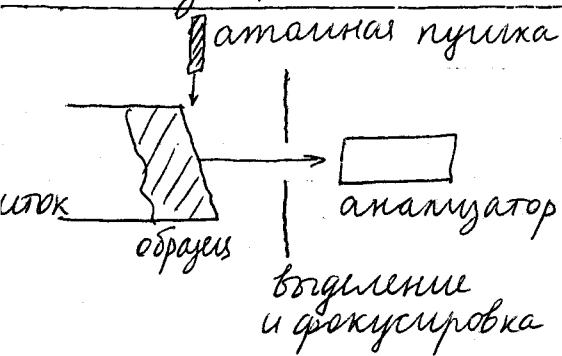
- Матричная лазерная десорбционная ионизация (мягкий; не летучие)

- Электрораспыление / Электроспрей (мягкий; не летучие)

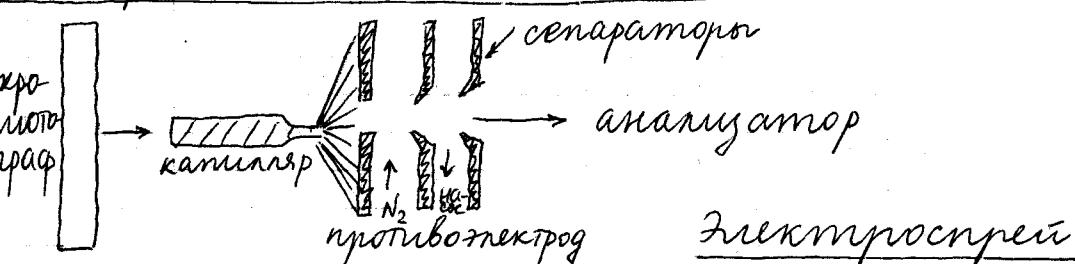
Ионные источники.



Ионизация е.



Вторично-ионная эмиссия (аналогично в MALDI)



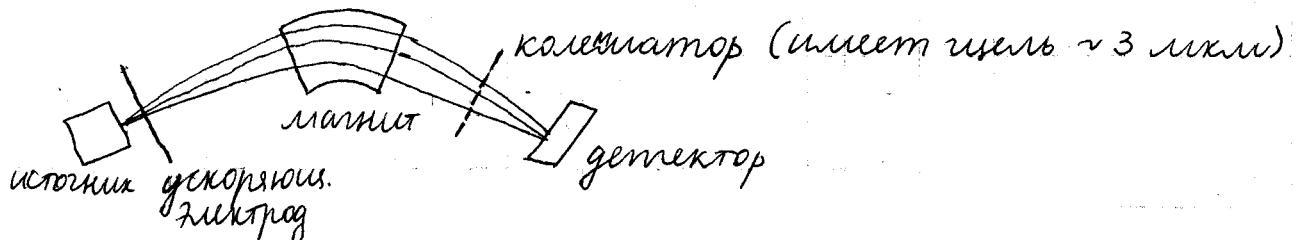
Электроспрей

В методе электроспире ионизация происходит уже в растворе (окисление, протонирование, алкансилирование нафта и т.п.)

- Капилляр может быть непосредственно от хроматографа. Делается все при атмосферном давлении на сепараторах и 10^7 л/с в анализаторе - насосы позволяют создать градиент давления.

Анализатор масс

Магнитный (стационарный)

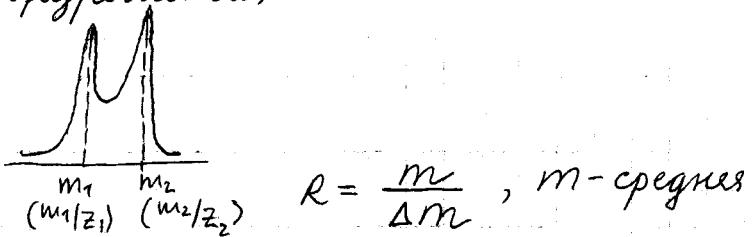


$$zV = mv^2/r \quad BzV = mv^2/r$$

$$m/z = B^2 r^2 / 2V$$

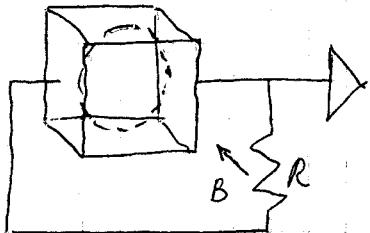
$$R = 10^3 - 10^5 \quad m/z - 5000$$

(разрешение)



Динамические

Ион-циклотронный резонанс

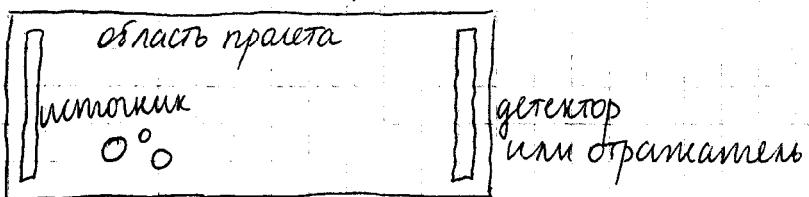


$$BzV = mv^2/r \quad \omega_c = V/r = Bz/m \quad (\omega_c - \text{м.н. циклотронная частота})$$

$$m/z = B/\omega_c$$

$$R = 10^8 \quad m/z = 15000$$

Времяпролетный



$$zV = mV^2/2 \quad V = d/T \quad m/z = 2Vt^2/d^2$$

$$R = 10^4 \quad m/z = 2 \cdot 10^5$$

Квадрупольная и ионная ловушка

$$R = 10^3 \quad m/z = 2000$$

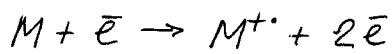
Электронного умножитель
(детектор)



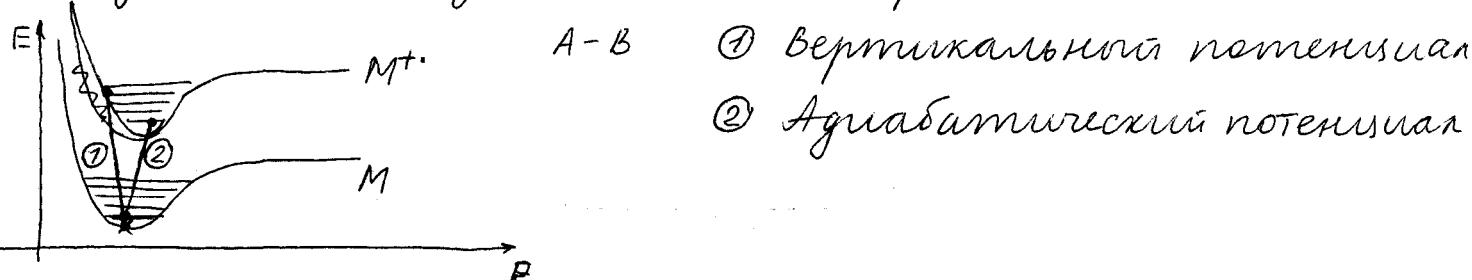
Чувствительность метода масс-спектрометрии -
до 10^{-15} моль

Скорость сканирования спектра - 0,1-1 с.

Теоретические основы
(на примере электронного удара)



Постулат 1. Ионизация является вертикальной



Это принцип Борна-Оппенгеймера

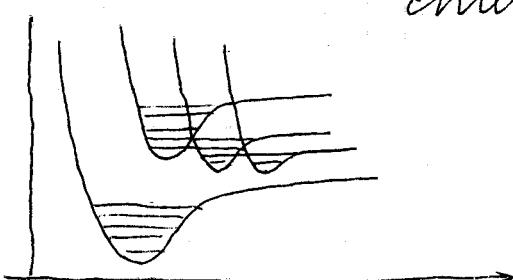
Самые медленные переходы электронов 10^{-18} с

Самое быстрое калбание сверх 10^{-13} с

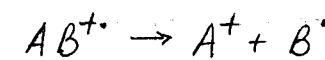
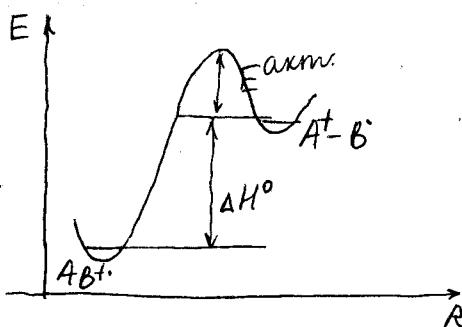
Постулат 2. Кубооктаз энергии распределяется по всем колебательным уровням, по всем степеням свободы

помимо ядра
молекула

довольно много перекрывающихся
уровней.



Постулат 3. Фрагментация полученного иона происходит через переходное состояние



Это упрощение, необходимое для перехода от обычной кинетики к термодинамике

Упрощенное выражение константы скорости:

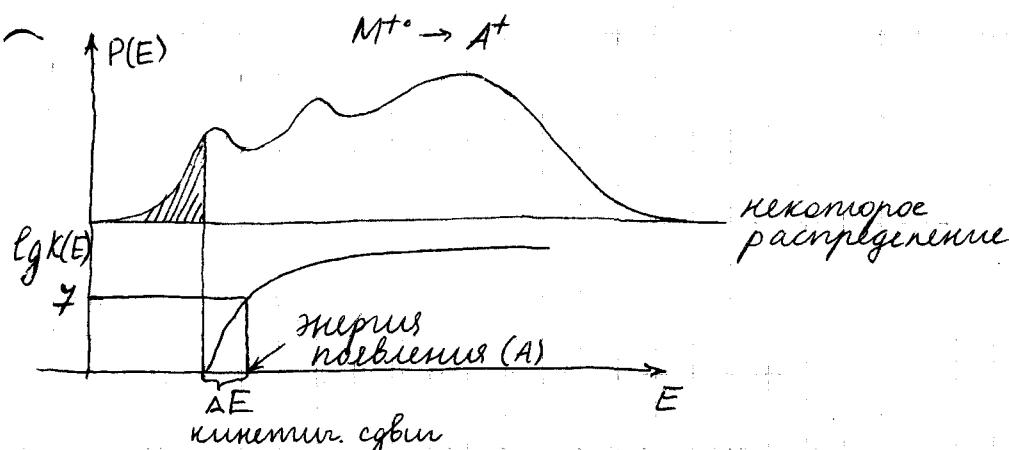
$$k = V \left(\frac{E - E_{\text{акт}}}{E} \right)^{\frac{3N-6}{d}}$$

V - м.н. частотный фактор (часто принимается за частоту разрывающей связи)

E - вибруционная энергия

$3N-6$ - степени свободы

$1/d$ - м.н. число эффективных осцилляторов, d - энтр. когр. ~2.



Причины или
одну величину
менее, чем kT ,
нельзя.

Время полупадки иона в ионизационной камере 10^{-6} - 10^{-7} с

Для атомной бомбардировки (+ MALDI) и электроспиралей хорошо разработанной теории нет.

АБ и MALDI - в матрице



~~матрица~~ - роль матрицы (напр. глицерина) - в отборе энергии. Температура достигает 10^7 °C, и в отсутствие матрицы в-во просто сгорало бы.

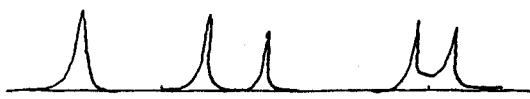
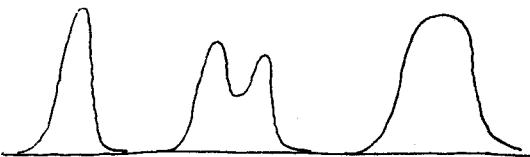
Аналитические задачи

Значение m/z и относительные интенсивности изотопных пиков.

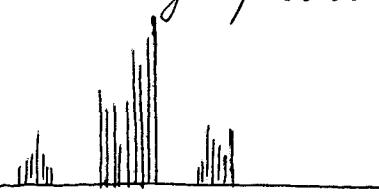
m/z	$I_{29}/I_{28}, \%$
CO	27,9949
N_2	28,0061
C_2H_6	28,0313

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{30}{0,01} = 3000, \text{ т.е. чистое разрешение } \sim 3000$$

Вид спектров разного разрешения:



Вид спектра $\text{SrFeBe}(\text{CO}_2)_2\text{Cl}$ с учетом штотов в области молекулярного иона:



На ион-циклотронном резонансе - möglichst до Чен.

20.2.2005.

Лекция № 4

Если в спектре нет молекулярного иона, а это ограничено электронными ударами, можно попытаться модифицировать само соединение (напр. $\text{R}_2\text{CO} \rightarrow \text{R}_2\text{COCR}'$)

Некоторые соединения (цивиллер-ионы, блохинии и т. п.) - используют десорбционное метод. Получаются M^+ или кластерные ионы.

Бимолекуло - ионизация в растворе - электроподъем.

Кластерные ионы - образуются при подсаливании $\text{MNa}^+ \text{MCl}^+$

Установление структур

Другое правило - если есть нечетное число атомов N , то будет нечетный пик.

Стабильность радикальных и заряженных фрагментов

Правило Стивенсона-Адье - заряд на той части молекулы, у которой Еиону, чист.

Использование базисных спектров - масс-спектр плохо воспроизводится на разных приборах. От конструкции сильно зависит ориентация. Реально базисные используют очень осторожно.

Анализ сложных смесей.

Основной метод - хроматомасс-спектрометрия, когда разделение ведется на хроматографе.

Благодаря наличию турбомолекулярического насосов стало возможным ввести капиллярный датчик непосредственно в масс-спектрометр.

Существуют т.н. наборы характеристических линий, по которым можно "узнать" фракцию.

С помощью масс-спектров можно понять, индивидуальна ли пик на хроматограмме.

В ХМС детектор совмещает функции универсального и селективного детекторов.

Даже если деление плохое, это можно скомпенсировать записью нескольких спектров.

Серение захвата ϵ может различаться на 10-15 порядков, т.о. можно, например, выделить сульфиды среди универсалов (образование анионов).

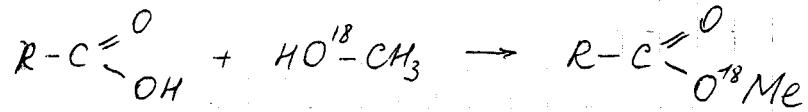
Можно развернуть спектр по энергии - максимум захвата приходится на разные энергии.

Метод внутреннего стандарта

Например, диоксин берется изотопный аналог. Он практически не отличается по серению ионизации, но отличается по массе.

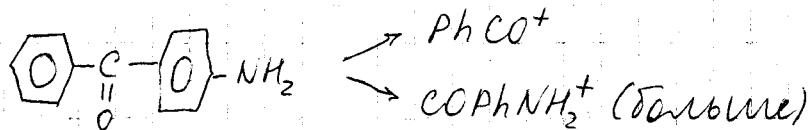
Берется определенное количество этого стандарта, проводится через пробоподготовку, после чего можно сопоставить его пик с пиками исходного вещества, что позволяет приступить к качественному анализу.

Изотопный анализ



Регистрация

Прибор калибруется (напр по перфторкаросилу C_8F_m), т.к. в настоящее время нельзя достаточно точно измерить напряженность электрического поля.

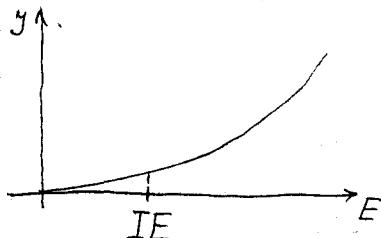


Области применения.

Аналитические задачи	Методы
ЭА	MC с высоким разрешением, ион. атак.
Строение б-ва	
Легчайшие б-ва	ЭИ, ХИ, ПИ
Нелегчайшие б-ва	MALDI, ЭР, ПД, атомн.
Смеси	
без разделения	MC/MC с ЭР, ХИ, РЗЭ 1 MC борд. ион и направл. на МС2 (т.н. tandemная МС)
с разделением	XMC: ГХ/МС (ЭИ, ХИ) ВХХ/МС (ЭР)
Определение микропримесей	XMC, MC/MC, внутренний стандарт
Четырехпол. анализ	Составление четырехпол. пиков
Исследовательские задачи	Методы
Реакционная способность молекул и ионов в газовой фазе в условиях диссоции. ион-излия и при и ионно-молекул. столкновениях	

Определение термодинамических характеристик

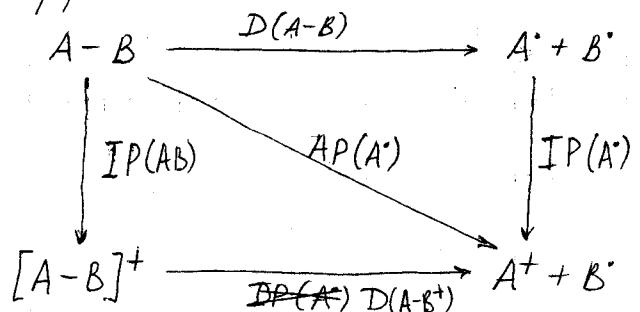
Определение потенциала (энергии) ионизации



Толщина - 0,1-0,2 эв или 0,02 эв для фотопотенциалов.

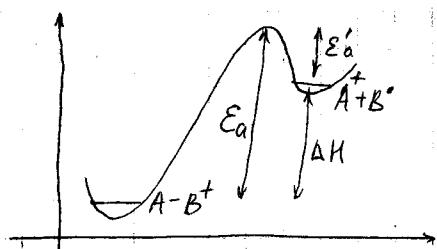
При этом получается вертикальный потенциал.

Аналогично измеряется энергия появления какого-то фрагмента.



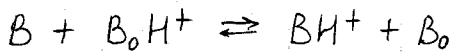
$$AP(A^+) = D(A-B) + IP(A^+)$$

$$AP(A^+) = D(A-B^+) + IP(AB)$$



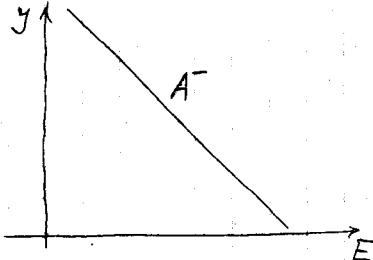
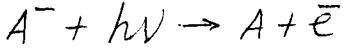
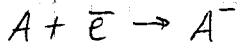
Мы "брал" на величину E_a обратной реакции. Означает, что где разрыва связи она невелика

Сопротивление к протону. (PA)



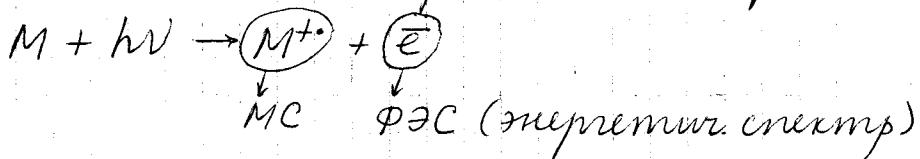
$$PA(B) > PA(B_0) - p\text{-число идет}$$

Сопротивление к электрону (EA)

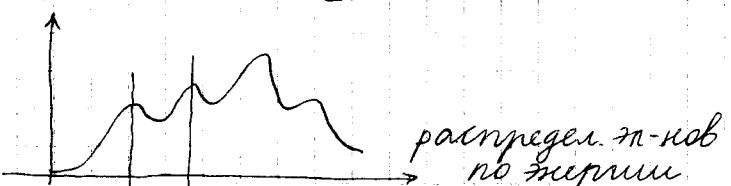


Лучше сопоставлять эти данные в каком-то ряду и если они получены на одном приборе.

Рентгенэлектронная спектроскопия.



$$h\nu - IP = E_{\bar{e}}$$



распределение по энергии

Катоды ник отвечают отрыву электрона с определенным центром молекул.

Если совместить МС и РЭС, то можно изучать зависимость поведения молекул от энергии возбуждения.

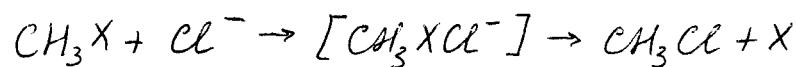
PIPECO

лекция № 5

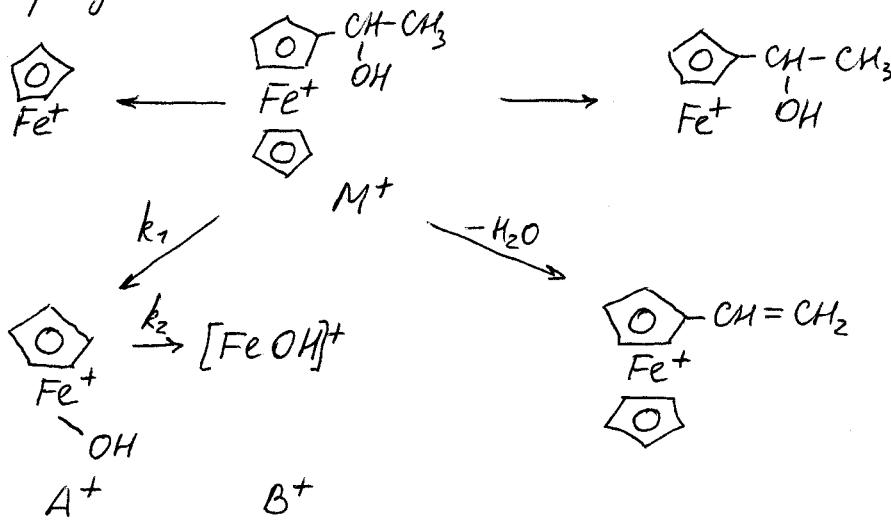
21.02.2005г.

В ионных р-циях в р-ре сольватации играет очень большую роль:

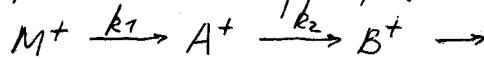
X	ΔH (ккал/моль)		
	Г.Ф.	Р-Р	ES
Cl	-8,6	20,2	28,8
Br	-10,9	15,7	26,6
I	-9,7	16,0	25,8



В МС при низких давлениях газов имеют большую длину свободного пробега и т.о. не взаимодействуют со средой.

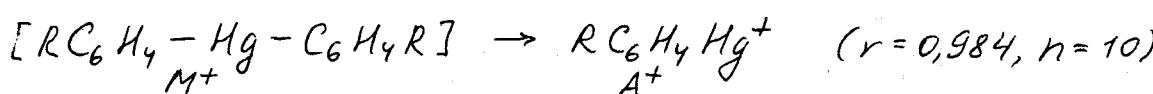


Процессы перегруппировки сильно затрудняют анализ.



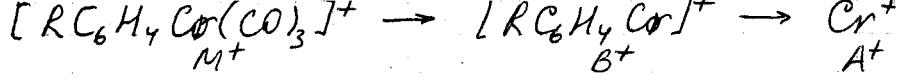
$$\frac{dA^+}{dt} = k_1[M^+] - k_2[A^+] = 0 \quad (\text{работа в стационарном режиме})$$

$$\frac{[A^+]}{[M^+]} = \frac{k_1}{k_2}$$



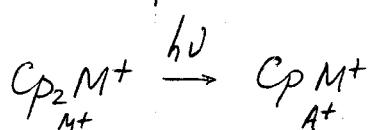
$$\ln [A^+]/[M^+] = 0,26 + 0,565 \quad (\text{число Гамма})$$

Основной фактор - Ea



$$\ln [A^+] / [B^+] = -1,59 - 0,022N \text{ (число атомов)} \quad (r=0,981, n=23)$$

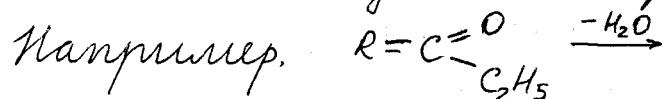
Рактор - число колеб. степеней свободы



$$\ln [A^+] / [M^+] = 9,90 - 4,1613V \quad (r=0,973, n=7)$$

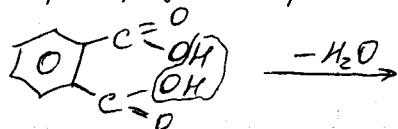
Рактор - частота колебаний

Можно наблюдать т.н. ретро-процесс (обратное).

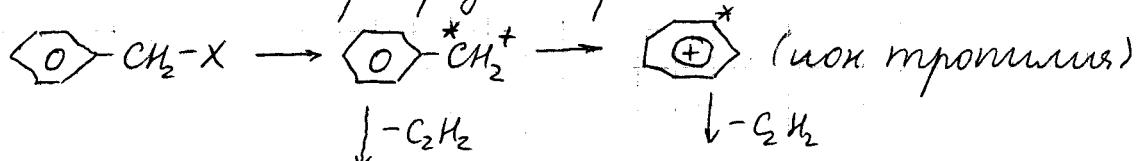


Большинство процессов идут через 5-6-членное ПС.

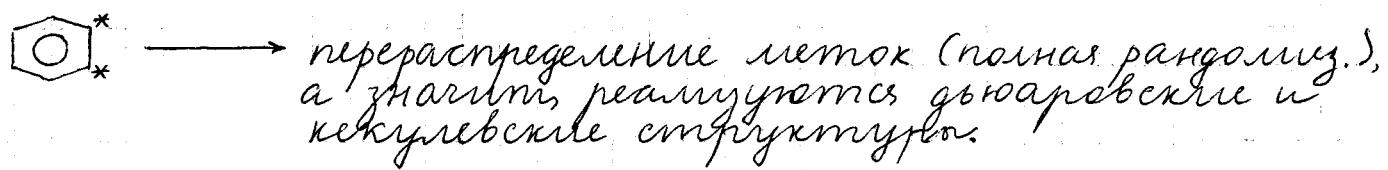
Перегруппировки типа



Схематичные перегруппировки:

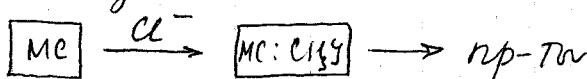


Доказательство дюоаровских бензолов:



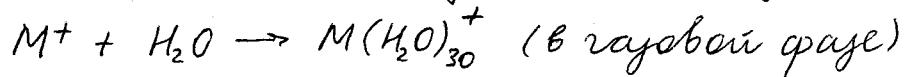
Метод изучения ионных реагентов:

- МС высокого давления (до 1 ми рт. ст.)
- тандемная МС (МС/МС)



- ион-циклотропной реакции. С помощью мультиреакционной методики можно оставить в камере или, наоборот, вытащить конкретный ион.

В газовой фазе многие вещи меняются с температурой до изобаром! CF_3COOH слабее CH_3COOH ; ид. слабее H_2 ; при изотермии Ph^+ атакует NO_2 и т.д.



Энергия сольватации ~ 500 ккал/моль - это больше имеет термии активации!

02.2004г.

Лекция № 6

Белков Лев Васильевич (ХФ МГУ 2685)

Определение дипольных моментов

Молекулярные системы условно делятся на поларные и неполярные, хотя граница размыта.

$$\vec{\mu} = \sum_i q_i \vec{r}_i$$

$$\mu_x = \int x \rho(x, y, z) dx dy dz$$

Дипольный момент не зависит от положения начала координат

Реальные системы могут быть заменены "чистыми" диполями, квадрупольями и т.д.

$$\vec{\mu} = \sum_i \vec{\mu}_i$$

Существуют бинки диполей по ^{сверх}дл. Хотя они не абсолютны, но внутри себя - замкнуты.

МВ - спектроскопия работает на основе вращательных - постоянных только если $\mu \neq 0$.

Современные методы не могут определить направление дипольного момента.

$|\vec{\mu}| = 0$ если в молекуле есть зеркальной симметрии S_n ($S_n, i, D_n, D_{nh}, C_{nh}$)

$\vec{\mu} \neq 0$: C_s, C_n, C_{nv} . В C_{nv} $\vec{\mu}$ направлен по главной оси.

Методы определения $\vec{\mu}$.

1. I Метод Феба (1912г) - газы, пары

II Метод Феба - растворы, пленки

2. Молекулярные пушки

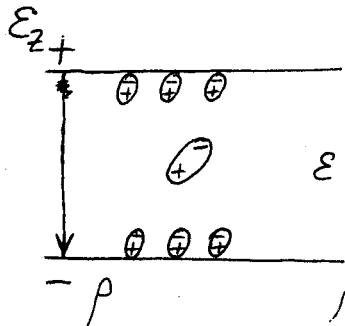
2.1. Отклонение МП в неоднородном электрическом поле.

2.2. Метод электрического резонанса.

3. Метод микроволновой спектроскопии (МВС)

~ Методы 2 и 3 - для газов или паров.

Метод Дебая.



1) $E_0 = \epsilon \epsilon_0 = \epsilon + \frac{\rho'}{3\epsilon_0}$ - плотность заряда
дипольн. прониз.

ϵ меняется, за счет появления на пластинах зарядов противоположного знака

Лоренци показал, что молекула находится в поле ϵ' :
 $\epsilon' > \epsilon$

2) $\epsilon' = \epsilon + \frac{\rho'}{3\epsilon_0}$

3) $\rho' = n\bar{\mu} = n\alpha\epsilon'$
напряженность

Комбинации 1, 2, 3 дают ур-ние Клаузиуса-Масонии.

$$\frac{\epsilon+1}{\epsilon+2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \alpha$$

$$\alpha = \alpha_r + \alpha_D \quad \text{деформ.}
ориентационная
напряженность$$

$$\alpha_r \gg \alpha_D$$

4) $u = -\bar{\mu} \vec{E} = -\bar{\mu} \epsilon \cos\theta$

$$u = -\bar{\mu}_{cp} \vec{E} = -\bar{\mu} \epsilon \overline{\cos\theta}$$

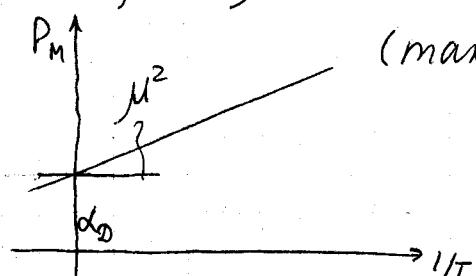
$$\overline{\cos\theta} = \frac{\int \cos\theta e^{-u/kT} \sin\theta d\theta}{\int e^{-u/kT} \sin\theta d\theta}, \quad e^{-u/kT} \approx 1 - \frac{u}{kT} \approx 1 + \frac{\mu \cos\theta \epsilon}{kT}$$

$$\overline{\cos\theta} = \frac{\mu \epsilon_z}{3kT}$$

$$\alpha_r = \frac{\mu^2}{3kT}$$

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \frac{M}{\rho'} = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \alpha = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \left(\alpha_D + \frac{\mu^2}{3kT} \right)$$

(так работают на практике)



$$P_{12} = N_1 P_1 + N_2 P_2$$

$$P_{2\infty} \rightarrow \frac{N_A}{3E_0} \left(d_0 + \frac{\mu^2}{3kT} \right)$$

Рефракция:

$$R = \frac{N_A}{3E_0} \bar{B} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{P}$$



p-pор 3,93-4,1 Ω



p-p 1,29 Ω

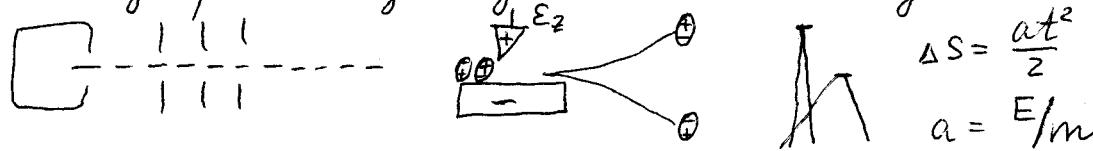
Ондулер 1,45 Ω

Реально измеряют ε, через емкость конденсатора.

Толщина ~ 0,01 ΦБ в газовой фазе.

Метод молекулярных пучков. МВС.

Молекулярный пучок движется близко без столкновения:

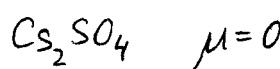


$$\langle F_z \rangle_T = - \frac{\partial U}{\partial z} = \langle \mu_z \rangle \frac{\partial \epsilon_z}{\partial z} = \frac{\mu^2}{3kT} \epsilon_z \frac{\partial \epsilon_z}{\partial z}$$

$$\Delta S = \frac{at^2}{2}$$

$$a = E/m$$

$$t = \frac{L}{v_z}$$



Было показано, что не все галогениды металлов:



Метод электрического разгона. Эффект Читарна.

$$\gamma_m = N_m P_e^{(m)} (\cos \theta) e^{im\phi}$$

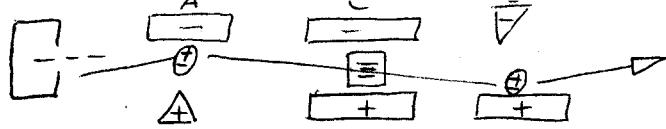
$$E_n(\epsilon_z) = E_{0n} + E'_n + E''_n + \dots \quad H' = -\mu_z \epsilon_z$$

$$\frac{\partial E'_n}{\partial \epsilon_z} = -\mu_{zn}$$

$$E''_n = \frac{\mu^2 \epsilon_z^2}{hB} \underbrace{(M^2 L)}$$

Большое возвращение

! Позитив про этот эффект, хотя до в Минкине.



$$E_c \perp E_v$$

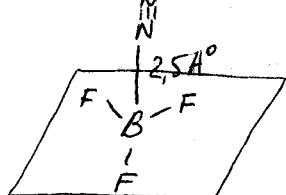
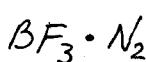
где E_c - расщепление уровней (штарк)

при величине E_v имеет переход молекулы

$$V = \frac{\Delta E}{h} = (A_0, B_0, C_0, \mu, E_z)$$

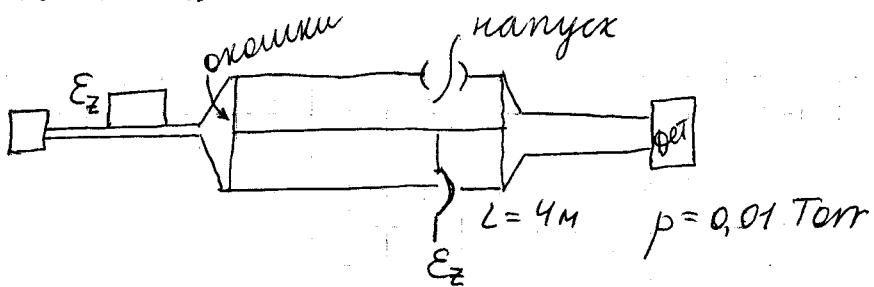
CSF 795

$\text{Cs}^+ \text{F}^-$ (расчет) 1195. Т.е. число ионных соединений не добавлять.



Метод МВС

$$V \sim 10-40 \text{ ГГц}$$



$$V = V(A, B, C, \gamma, M, K, \mu, E_z)$$

$$\text{H} - \text{C} \equiv \text{N}$$

$$\begin{array}{c} R \\ \text{C} \equiv \text{N} \end{array}$$

Лекция №7

28.02.2005

Теория электронографии Структурная химия

1 Обычая теория рассеяния \vec{s} .

2 Атомное рассеяние

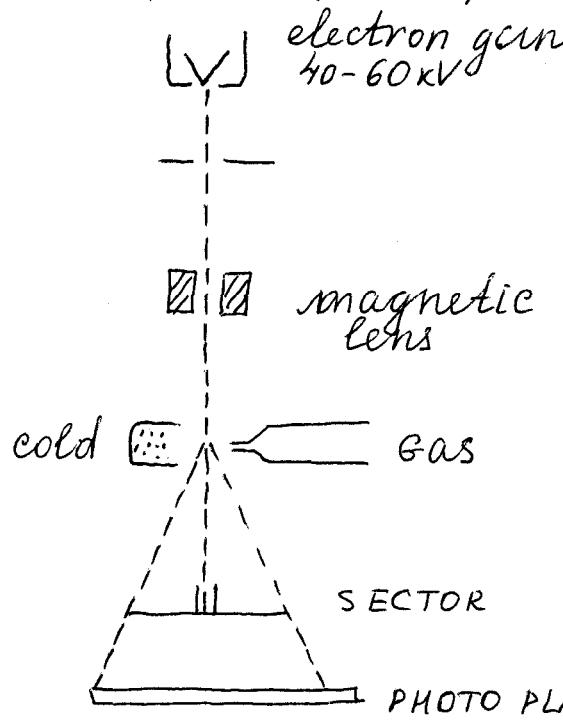
3 Молекуларное рассеяние

3.1. Однокомп.

3.2. Многоатм.

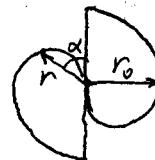
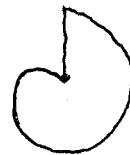
4 Эксперимент

5. Решение обратной задачи
6. Стереохимия: пример



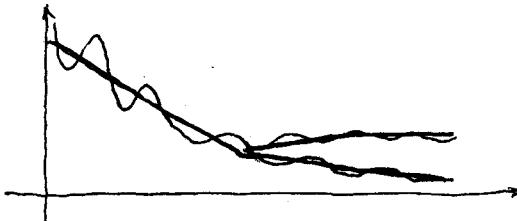
Сектор позволяет значительно повысить интенсивность "центрального" пучка, иначе разброс по I будет велик.

Сектора:
(бывают
многих
видов)



$$r^3 = r_0^3 \frac{\alpha}{180}$$

Дифракционная картина



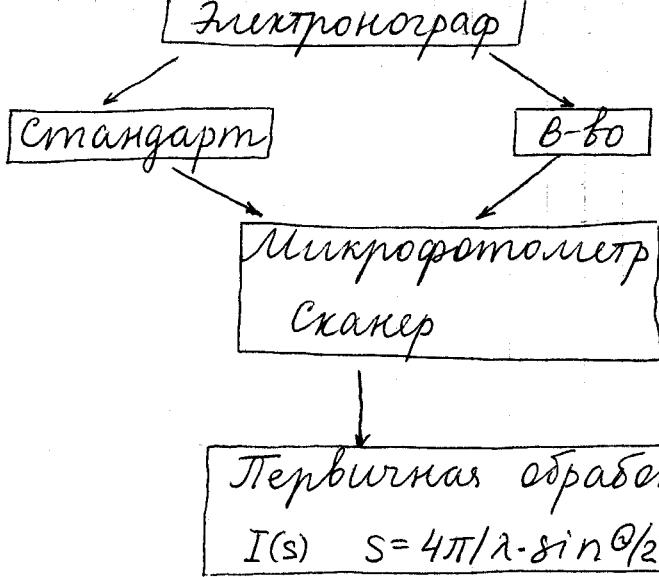
Большую часть, относящуюся к геометрии. Считают,
что рассеяние на здрах налиного больше.

Эксперимент

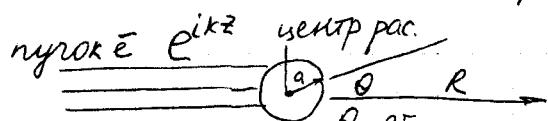
длина волны электронов $\lambda \approx$ $\xrightarrow{\text{ZnO, TiCl}}$ $\text{CO}_2, \text{CS}_2, \text{C}_6\text{H}_6$

Упругость пара 1-10 Torr

0,2 мА \varnothing пучка 0,2 ми.



Обычая теория рассеяния.



$$R \gg a \quad \text{поменишил} \quad j_s = \frac{\partial I}{\partial \Omega} \propto \frac{1}{R^2} \quad (r = \sqrt{R^2 + a^2})$$

$$V(a) \approx 0 \quad j_0 = \frac{I}{R^2} \quad \Rightarrow \quad j_s = j_0 \frac{1}{r^2}$$

Используются асимптотики.

аналогично для интенсивности.

$$\psi \approx e^{ikz}$$

$$\psi^a \sim \frac{e^{ikz}}{r} f(\theta) \quad k - \text{волновой вектор (модуль)} \quad k = 2\pi/\lambda$$

$$I(\theta) \sim f(\theta) (1/f)^2, \text{ т.е. главное - наименее } f(\theta)$$

$$I(\theta) = I_0 \frac{|f(\theta)|^2}{R^2}$$

Для атомов решает ур-ние Шредингера:

$$H\psi = E\psi$$

Есть 2 приближения: 1) метод парциальных волн

$$f(s) = \frac{1}{E - H} |f(s)| e^{is\psi(s)}, \quad s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$$

2) первое борновское приближение

$$f^B(s) = \frac{2[z - F(s)]}{a_0 s^2}, \quad z - \text{порядковый номер}$$

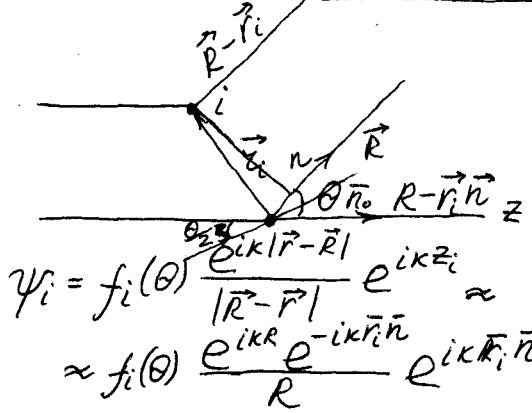
$$f^B(s) \approx \frac{2z}{a_0 s^2}, \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$$

При прохождении у ядра у электрона меняется фаза.

У разных элементов разное падение интенсивности.

Числовы в электронографии НЕ различаются.

Рассеяние на молекулах.



$$\psi_M = \sum_i \psi_i$$

$$\{ I = \frac{kT}{mR^2} \}$$

$$I = \frac{I_0}{R^2} |f_M|^2$$

$$R \gg r_i$$

$$\psi_i = f_i(\theta) \frac{e^{ikR}}{|R - r_i|} e^{ikr_i} \approx f_i(\theta) \frac{e^{ikR}}{R} e^{-ikr_i} e^{ikR_i \bar{n}_0}$$

$$\psi_i = f_i(\theta) \frac{e^{ikR}}{R} e^{ikR(\bar{n}_0 - \bar{n})}$$

$$s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} = k |\bar{n}_0 - \bar{n}|$$

$$\psi_i = f(s) \frac{e^{ikR}}{R} e^{is\vec{r}} , \vec{s} - \text{определяет угол рассеяния}$$

$$\psi_M = \sum_i \psi_i = \frac{e^{ikR}}{R} \left(\underbrace{\sum_i f(s) e^{is\vec{r}_i}}_{f_M} \right)$$

$$I = I_0/R^2 \cdot |f_M|^2$$

$$|f_M|^2 = \sum_i \sum_j f_i(s) f_j^*(s) e^{is\vec{r}_{ij}} , \vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j . |r_{ij}| - \text{минимальное расстояние}$$

Здесь используется довольно грубое приближение - молекула считается ориентированной

$$\int_0^\pi e^{isr \cos \alpha} \sin \alpha d\alpha = \frac{\sin sr}{sr} - \text{это упрощение}$$

Учтем теперь колебания:

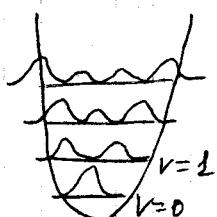
P_{ij} - плотность вероятности находящиеся атомов в каком-то состоянии колебаний колебаний атомов в молекуле?

$$I(s) = \frac{I_0}{R} \sum_{i,j} f_i f_j^* \int_0^\infty A_{ij}(r) \sin sr dr$$

$$P_{ij} = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \ell_{ij}} e^{-\frac{(r-r_{ij})^2}{2\ell_{ij}^2}}$$

$$P_{ij}(x) = \frac{\sum \psi_i^2 e^{-\frac{Ex}{kT}}}{\sum e^{-\frac{Ex}{kT}}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \ell_{ij}} e^{-\frac{(r-r_{eq})^2}{2\ell_{ij}^2}}$$

$$\ell_n^2 = \frac{\hbar}{8\pi^2 \mu V} \coth \frac{hV}{2kT}$$



$$E(T) = \frac{hV}{2} \coth \frac{hV}{2kT} \quad \text{среднее значение осциллятора на всех уровнях!}$$

$$E = T + U$$

$$\langle T \rangle = \langle U \rangle$$

$$\langle U \rangle = \frac{k \langle x^2 \rangle}{2} = \frac{k \ell^2}{2}$$

sin- преобразование Фурье

$$f(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty F(u) \sin ux du \Leftrightarrow F(u) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty f(x) \sin ux dx$$

$$SM(s) = \frac{I_{\text{nonr}} - I_{\text{ar}}}{I_{\text{am}}} s = \frac{I_{\text{mon}}(s | r_{ij}, \ell_{ij})}{I_{\text{am}}(s)}$$

$$SM(s) = \sum \sum g_{ij} \int_0^\infty \frac{P_{ij}(r)}{r} \sin sr dr$$

$$\sum \sum g_{ij} \frac{P_{ij}(r)}{r} = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty SM(s) \sin sr ds$$

(величина $M(s)$ удобно использовать в логарифмической форме I - она же max бывает замыкаем)

$$\begin{aligned} I(s) &= \left\langle \sum_i^N f_i \exp(i \vec{s} \cdot \vec{r}_i) \right\rangle_{\text{rot, vib}}^2 = \\ &= \underbrace{\sum_i^N |f_i|^2}_{I_o(s)} + \underbrace{\sum_{i>j}^N g_{ij}(s) \langle \exp(i \vec{s} \cdot \vec{r}_{ij}) \rangle_{\text{rot, vib}}}_{I_m(s)} \end{aligned}$$

Rot only:

$$I_m(s) = \sum_{i>j} g_{ij}(s) \frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}}$$

$$\text{Vib: } I_m(s) = \sum_{i>j} g_{ij}(s) \int_0^\infty \frac{P_{ij}(r_{ij}) \sin sr_{ij}}{sr_{ij}} dr_{ij}$$

small harmonic vib: $SM(s) = S I_m(s) / I_o(s) =$

$$= \sum_{i>j} g_{ij}(s) \exp(-\ell_{ij}^2 s^2/2) \frac{\sin r_{a,ij}}{r_{a,ij}}$$

динамическая модель

$$SM(s) = \sum_{i>j} g_{ij} \int_0^\pi P_{ij}(r) \frac{\sin sr}{r} dr \approx \sum_{i>j} g_{ij} \frac{\sin sr_{ij}}{r_{ij}} \exp(-\frac{1}{2} s^2 \ell_{ij}^2)$$

(исходя из малых амплитуд)

динамическая модель

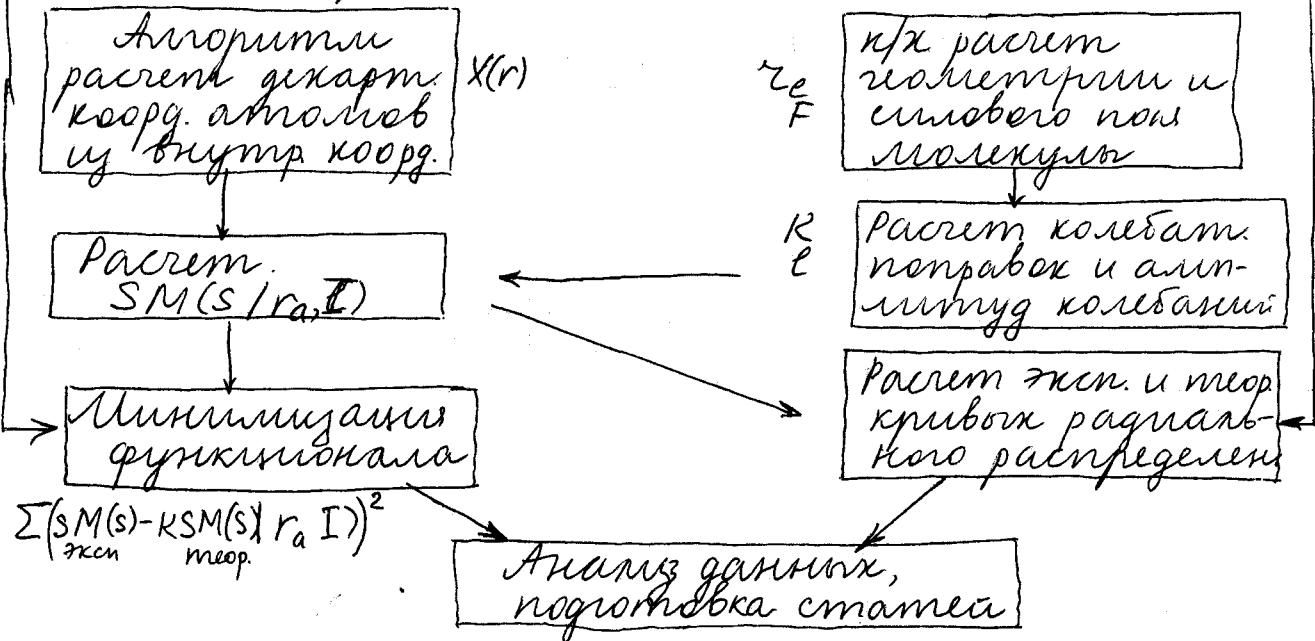
$$SM(s) = \int_0^{2\pi} W(\varphi) SM(s, \varphi) d\varphi = \sum_{i>j} g_{ij} \int_0^{2\pi} W(\varphi) \frac{\sin sr_{ij}(\varphi)}{r_{ij}(\varphi)} \exp(-\frac{1}{2} s^2 \ell_{ij}^2(\varphi)) d\varphi$$

$$W(\varphi) = N \exp(-V(\varphi)/RT)$$

$V(\varphi)$ - potential of internal rotations

Коулумеский структурный анализ

Внедрение молекулярной
составляющей
 $I(s) \rightarrow S M_{\text{эксп}}(s)$



Атомарный эффект - вз-вие неподеленных электронных пар с б-разделенными орбитами.

Лекция № 8

Рентген-структурный анализ.

- Агапов Михаил Гаврилович.

РСА - прямой метод установления структур. Его данные не могут быть опровергнуты.

Основан на рентгеновской излучении ($\lambda = 1-10 \text{ \AA}$)

Главное достоинство кристаллов - их высокая симметрия.

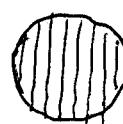
Всего 230 пространственных групп - групп, чем и больше не может быть следующих требований периодичности.

Оле-рат - полиморфы - полиморфы в одном кристалле (это уже не монокристалл)

- Рентгеновские лучи нефокусированы, поэтому называют "рентгеновский микроскоп".

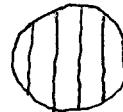
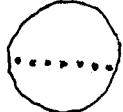


ячейк

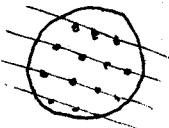
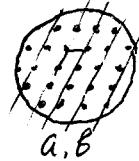


k/a

картина дифракции



Обратная решетка - это суперпозиция



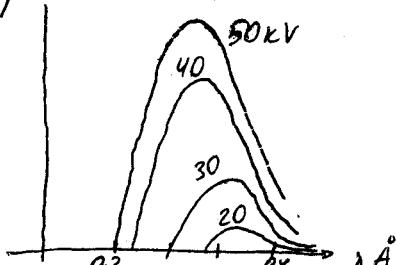
это т.н.
обратная решетка

Прямое и обратное пр-ва Фурье-преобразование

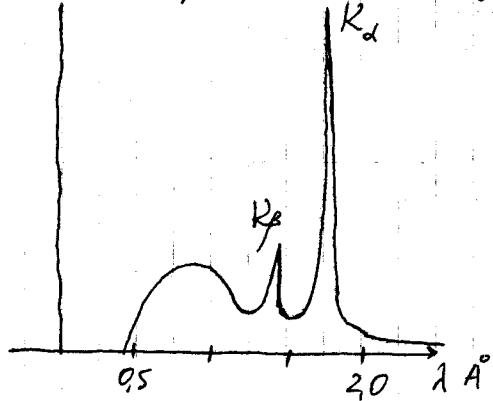
Чем больше симметрично расположены объектов, тем лучше дифракционные картины.

Источник излучения - рентгеновская трубка ($\lambda = 154 \text{ \AA}$; $W = 0.71 \text{ \AA}$)

Излучение может быть термогенное. Чем выше нагревание, тем короче волна

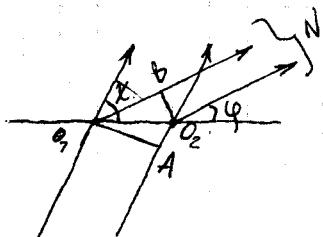


Характеристическое излучение - при вспомогательном излучении из материала анода



Если анод быстро вращать, то светимость можно увеличить в 10 раз.

Используя синхротронное излучение можно повысить светимость на порядки.



$$\Delta = BO_2 - AO_2 = a \cos \varphi - a \cos \chi = a (\cos \varphi - \cos \chi) = p\lambda \quad (\text{условие усиления})$$

Кристалл представляют как набор взаимопроникающих атомных цепочек.

Трехмерный случай:

$$a(\cos \varphi_1 - \cos \chi_1) = p\lambda$$
$$b(\cos \varphi_2 - \cos \chi_2) = q\lambda$$
$$c(\cos \varphi_3 - \cos \chi_3) = r\lambda$$

$$\cos^2 \varphi_1 + \cos^2 \varphi_2 + \cos^2 \varphi_3 = 1$$

- 1) Эта система не рециклическа, но можно вращать кристалл, пока не появится дифракционная вспышка. (перекрещивание 3 "конусов")
- 2) Можно менять $\langle 1 \rangle$ (так же используют белый спектр)
- 3) Можно использовать микрокристаллический порошок.

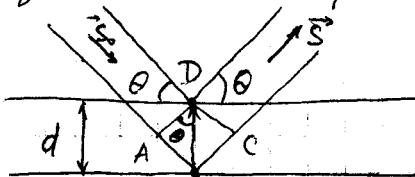
Метод брага

Представление кристалла как атомных плоскостей.

$$h = a/a' \quad k = b/b' \quad l = c/c'$$

$$H(hkl) = ha^* + kb^* + lc^*$$

Возьмем 2 параллельные плоскости.



$$2d_{hk\ell} \sin \theta = n\lambda$$

Есть условие Брэга. Оно эквивалентно условию Лауэ.

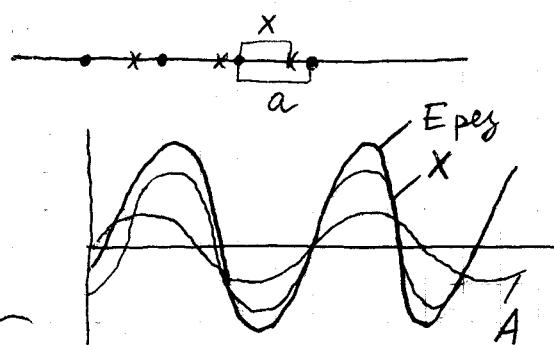
Дифрактометр обычно четырехкрутильный

отражения для определения структуры нужно ~ 50 на 1 неводородный атом.

Дифракционная картина центральносимметрична. Чем больше симметрия кристалла, тем меньше можно перегнуть отражения.

Одно отражение на 4-х кручениях дифрактометре занимает около 1 минуты.

Многоканальный детектор меряет всю дифракционную картину сразу.



Аналитируя интенсивность, можно определить расположение x .

$$\delta = 2\pi p(x/a)$$

$$E_{\text{tot}} = f(z_1, z_2, x/a, p), \quad \delta_{\text{tot}} = f(z_1, z_2, x/a, p)$$

Рассеивание на атомах.

$\lambda \gg a$ - ионное рассеивание одинаково во всех направл.

$\lambda \leq a$ - зависит от угла

$$\text{Атомный фактор } f = 4\pi \int p(r) \frac{\sin kr}{kr} r^2 dr, \quad k = (4\pi/\lambda) \sin \theta$$

$p(r)$ - электронная плотность

Факторы атомного рассеивания рассчитываются кх с учетом релятивистических поправок.

Если из общего рассеивания вычесть рассеивание остатов помимо электронами, то можно в итоге получить карту электронной плотности.

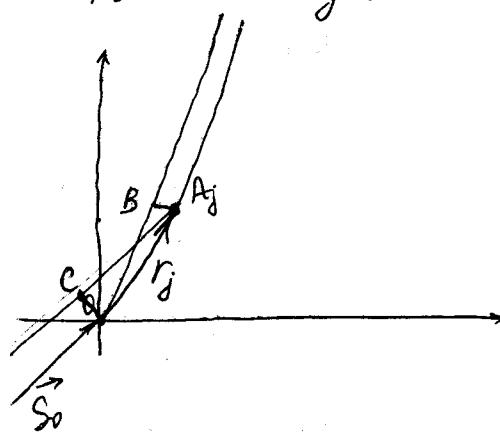
$$E_{\text{рез}} e^{i\delta_{\text{рез}}} = \sum_j E_j e^{i\delta_j}$$

δ_j - фазовый сдвиг (атом вытолкнул, а не на границе зеркала)
комплексн.
амплитуда

$$E_{\text{рез}} = Q E_{\text{вр}}$$

число Z кристалла

$$E_{\text{рез}} e^{i\delta_{\text{рез}}} = \sum_j f_j e^{i\delta_j}$$



$$\Delta = OB - CA = \bar{S} \bar{r}_j - \bar{S}_0 \bar{r}_j = (\bar{S} - \bar{S}_0, \bar{r}_j)$$

$$\frac{OB - CA}{\lambda} = \frac{\delta_j}{2\pi}$$

$$\delta_j = \frac{2\pi}{\lambda} (\bar{H}_{\text{нек}}, \bar{r})$$

$$\delta_j = h x_j + k y_j + l z_j$$

Структурный фактор:

$$F(hkl) = \sum_j f_j \exp [2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)]$$

$$f_j (\sin \theta / \lambda) = \rho(xyz) dV$$

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum F(hkl) \exp [-2\pi i (hx + ky + lz)]$$

- главная дрна в РСА.

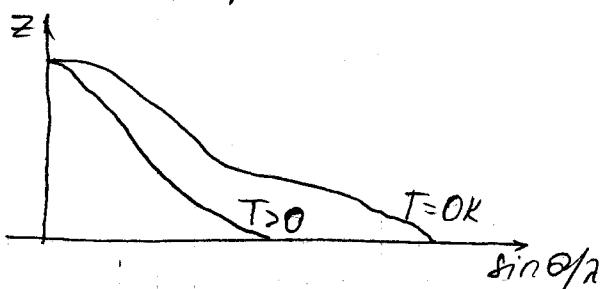
В РСА - эксперименте нужно оси кристалла привести к оси прибора - провести индексирование \Rightarrow матрица ориентации.

? Знак $F(hkl)$ составляет т.н. фазовую проблему в РСА.

Сущность РСА - восстановление структуры из дифракционной картины. Математическая задача линейного преобразования - скопление ряда Фурье в основной форме не устанновлена.

Низкие температуры нужны, если вещество очень нестабильно. Тоже можно вращивать кристалл из жидкости прямо в дифрактометре.

Фактор рассеяния:



При $T > 0$ условие Брэгга выполняется хуже. Это описывается температурным фактором:

$$f^k = f_0^k \cdot \underbrace{T_k(H)}_{T\text{-фактор}}$$

T -фактор

Фактор Дебая-Лауда: $T_k(\bar{H}) = \exp[-W_k(\bar{H})]$

Лекция №9

14.03.2005г.

Юрий Леонидович Соловьевов АСИЛ ЛИЭОС 135-93-04 (р)

Рентгеновская спектроскопия.

$$E(\text{кэВ}) = \frac{12,40}{\lambda(\text{нм})} \quad (\text{"рабочая" формула})$$

$$1 \text{ эВ} \sim 22 \text{ ккал/моль}$$

$$96,5 \text{ кДж/моль}$$

$$8066 \text{ см}^{-1}$$

Рентгеновское излучение $\sim 100 \text{ эВ} \div 100 \text{ кэВ}$ (от десятков кэВ - т.н. γ-излучение)

Масса фотона (импульса) $\sim 20\%$ от ε.

Такая частичка уже может столкнуться с другими с сохранением импульса и т.п.

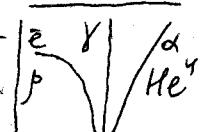
При столкновении с тяжелой частицей - упругое - рассеяние, с легкой - неупругое. Фотон может потеряться.

$$\frac{100 \text{ эВ}}{23 \text{ кэВ}} = 1000 \text{ кэВ}$$

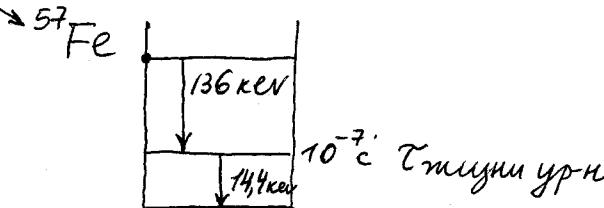
мягкое	$> 4 \div 5 \text{ кэВ}$
излучен.	мягкое излуч.
(плотно, в воздухе!)	(легко работать на воздухе)

Мягкое излучение гораздо опаснее за счет своей способности комбинироваться.

Источники рентгеновского излучения:

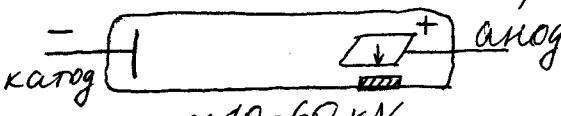
1. Радиоактивное изотопы + 

γ-распада как тахового не бывает.



ЯГР - спектроскопия на поглощении γ-лучей ядрами.

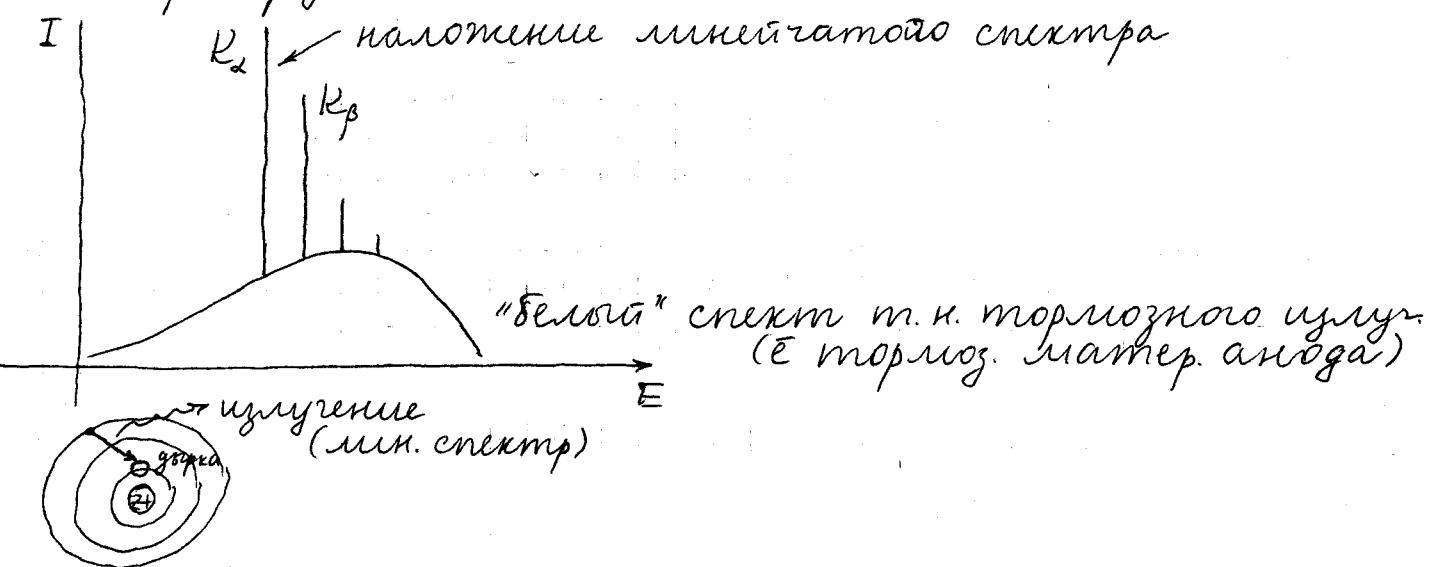
2. Рентгеновские трубки.



мощность $\sim 1-2 \text{ кВт}$

— бериллиевые окна.

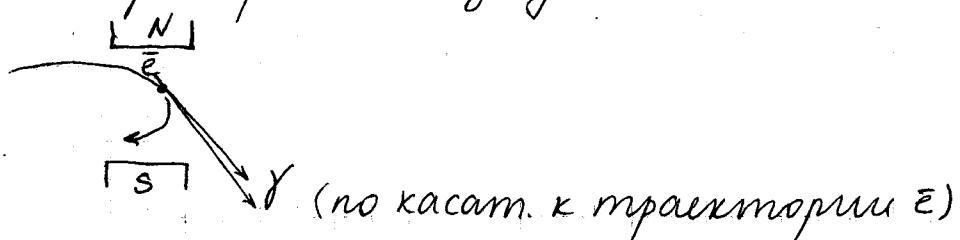
Спектр трубки:



важне 2 кВт анод тлавится, но если увеличить его мощность путем браздения, тогда мощность можно повысить до 10-20 кВт это самое мощное ламорные источники.

Продолжительное положение - керамические трубы с другим материалом анода (2-3-4 кВт).

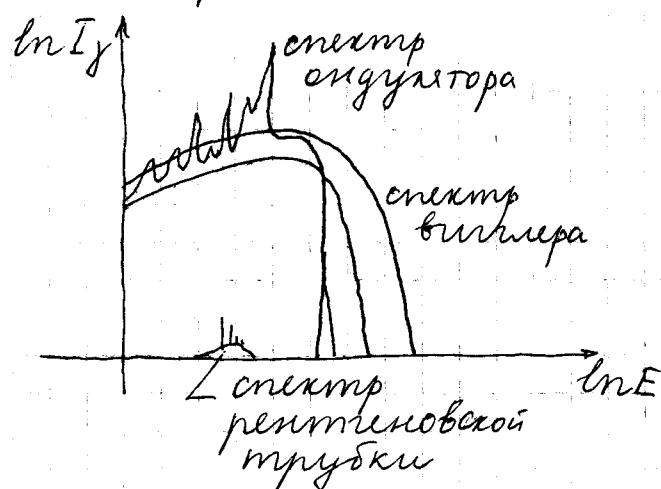
3. Синхротронное излучение (СИ) (SR)



Источник СИ - син. дисперсионный материал.

www.ineos.ac.ru\lsip - обзор в "Успехах химии".

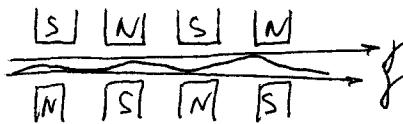
В современных источниках СИ - до 1-7 ГэВ.



Преимущ. СИ: 1) высокая интенсивность
2) непрерывной спектр

При таких энергиях пучок с излучением ультрафиолет-бистоком. Эти генераторы дают очень узкий пучок.

Т.н. внутренние устройства (простейший вариант):



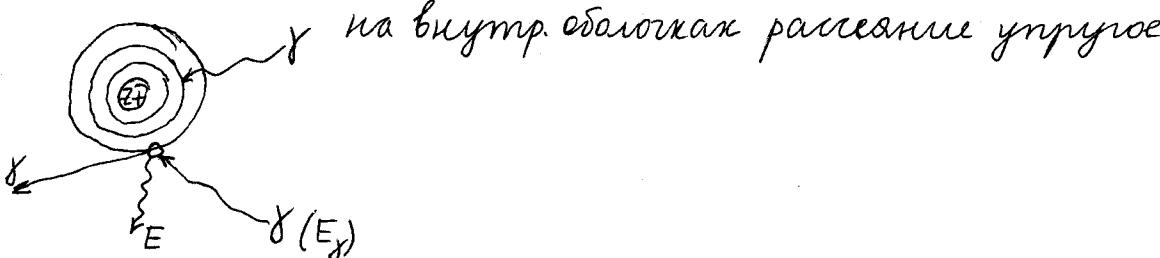
т.н. виллер или "змейка" (увеличивает интенсивность и увеличивает энергию).

второй тип - оптический (inductors). В оптическом поле магнитов в 50-100 раз меньше; качество более чистое; способно создавать интерференцию.

Взаимодействие с в-бам.

1. Упругое рассеяние.
2. Неупругое рассеяние.
3. Поглощение.

Пример неупрогого рассеяния - горячий Коуптона:



энергия уменьшается, а длина волны фотона увеличивается:

$$\Delta \lambda = \lambda_c (1 - \cos \theta)$$

$$\lambda_c = \frac{2\pi\hbar}{mc} = 0,0243 \text{ \AA} (\approx 1 \text{ xAB})$$

коуптоновская
длина волны

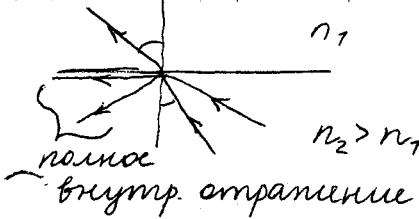
Коуптоновское рассеяние хорошо происходит при высоких энергиях.

Всякое отражение фотонов основано на упругом рассеянии. На нем основана рентгеновская оптика.

Пример - коллиматор. Но он коллиматор особо не нужен, но он позволяет в настоящее время очень хорошо сконструировать пулок.

Рентгеновская оптика.

1. Коллимация.
2. Полное внешнее отражение.



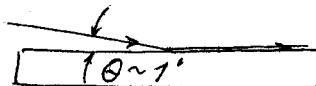
$$\eta = 1 - \alpha + i\beta$$

коэф.

причина < 1 , т.е. вакуум оптически плотнее чем мат. гла резистенса

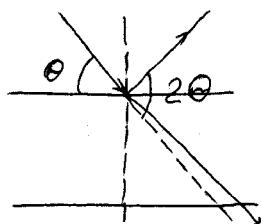
$$\alpha \sim 10^{-5} - 10^{-6}$$

$$\Theta \sim \sqrt{2}\alpha$$

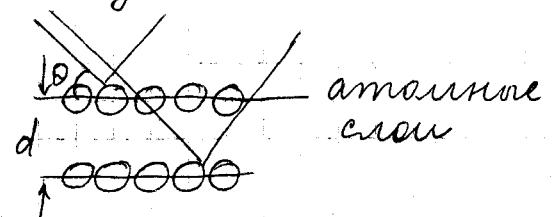


полное внутр. отражение.

3. Брэгговское отражение.



для отраженного света очень мало, краине случаев $2d \sin \Theta = n_2$



Брэгговский монохроматор:

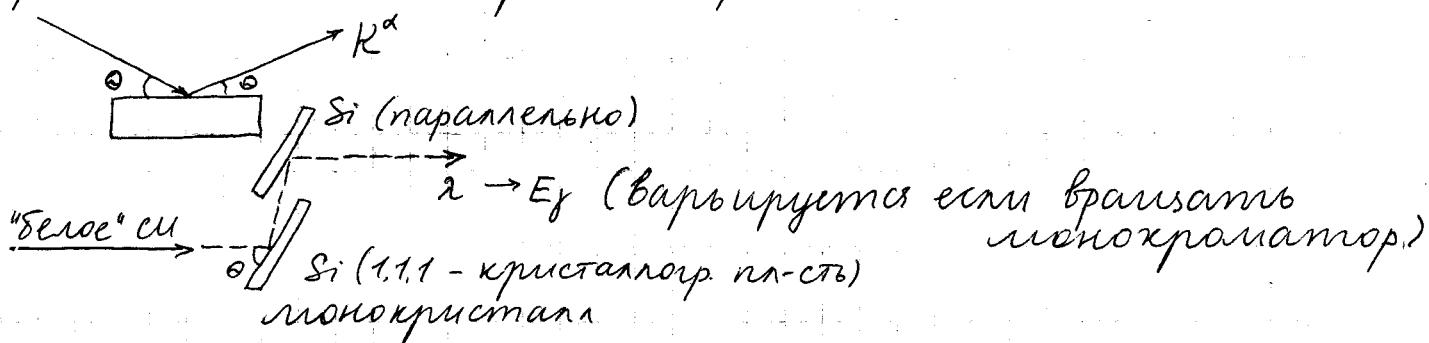
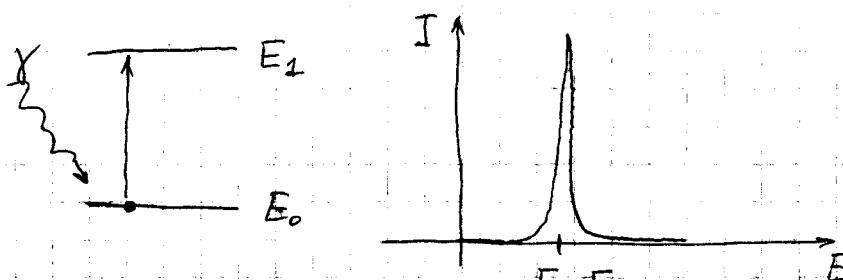
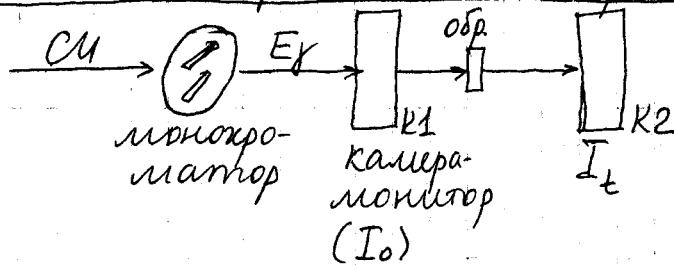
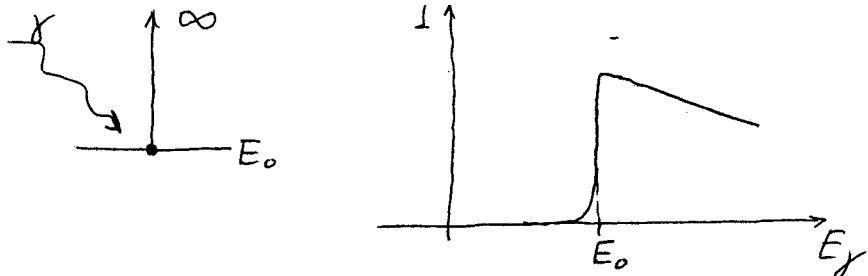


Схема РСП (рентг спектра полос.):



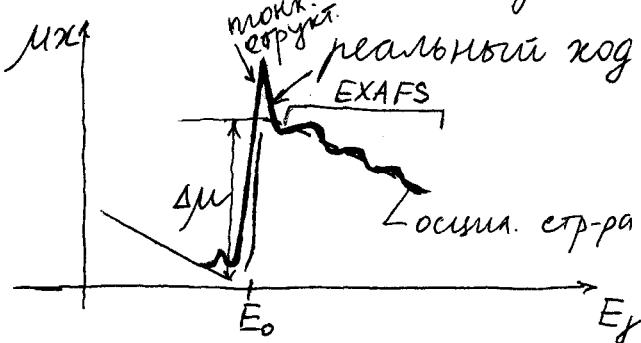
реконстансное положение



~~закона Бюера-Ламберта-Бера:~~

$$I_t = I_0 e^{-\mu x}, \quad \mu - \text{линейной котр. поглощ.}$$

x - длина образца



$E_0 \rightarrow$ элементный состав

$\Delta \mu(1) \rightarrow$ содержание элемента

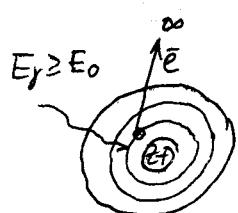
$E_0 \pm 10 \div 15 \text{ эВ}$ (зависит от степени окисления).

т.о. E_0 можно \rightarrow степень окисления.

Тонкая структура \rightarrow электронное состояние атома

Оscилляционная стр-ра \rightarrow локальное окружение атома

Рентгеновские термины



РТ - состояние радиоизолированного атома с "диском" на внутренней оболочке - состояния метастабильные.

Такой атом можно рассматривать как одногаситионную систему.

$$E_n = \frac{m e^4 Z^2}{2 \hbar^2 n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

"Рабочая" формула $E_n = 13,6 \frac{Z^2}{n^2} (\text{эВ})$

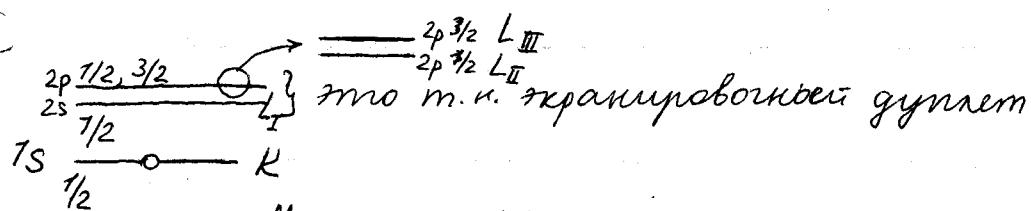
Атом можно рассчитать по боровской модели, но с поправками (считая, что "диск" - единственный заряд).

Главный релятивистский эффект - спин-орбитальное взаимодействие.

$$\vec{j} = \vec{\ell} + \vec{s}$$

В случае "однодорожной" модели: $S = \pm \frac{1}{2} \Rightarrow j = \ell \pm \frac{1}{2}$.

Пусть электрон будет с 1s-оболочкой:



$\Delta E_n, n=3$:

M_R	$3d \frac{5}{2}$
M_{II}	$3d \frac{3}{2}$
M_{I}	$3p \frac{3}{2}$
M_{II}	$3p \frac{1}{2}$
M_{I}	$3s \frac{1}{2}$

Всё вместе и оболочка даёт $2n-1$ терми.

$n=4 \Rightarrow N$ -терми (7); $n=5 \Rightarrow O$ -терми (9)

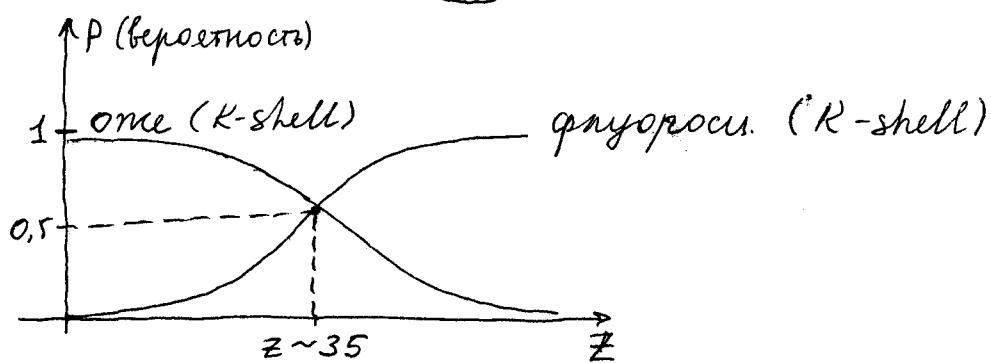
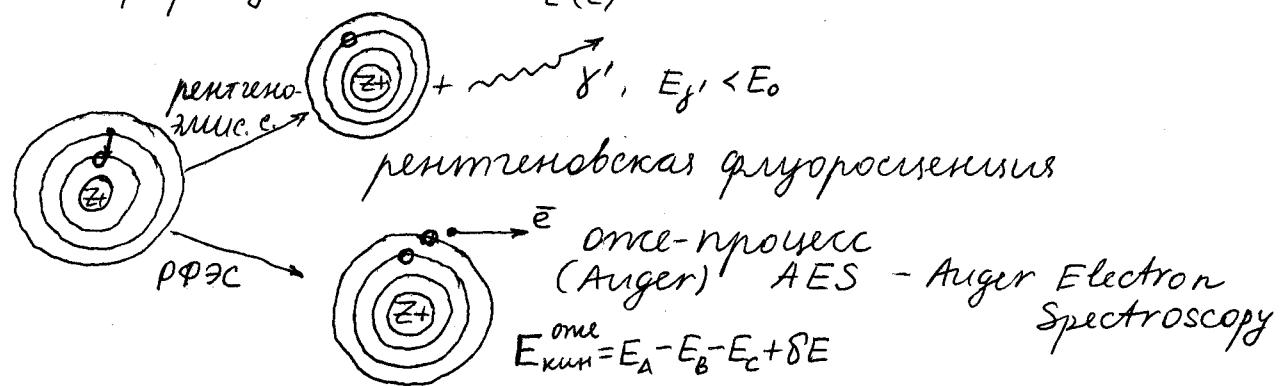
Mg: $K 1305 \text{ eV}$
 $L_I 89,4 \text{ eV}$ } экраниров. дуплет
 $L_{\text{II}} \} 51,4 \text{ eV}$ } (пока не изменится давление на лучших монокран.)
 L_{III}

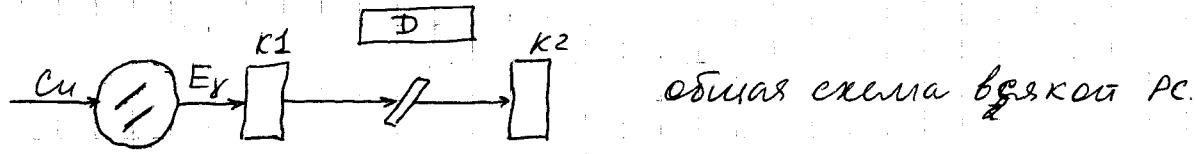
Hg: $K 83,10 \text{ кеВ}$
 $L_I 14,84 \text{ кеВ}$
 $L_{\text{II}} 14,21 \text{ кеВ}$ } экраниров. дуплет
 $L_{\text{III}} 12,28 \text{ кеВ}$

Время между термами: $\tau = 10^{-14} \div 10^{-16} \text{ с}$

$$\delta E \delta t \geq \frac{\hbar}{2} \Rightarrow \delta E \sim 0,1 \div 10 \text{ эВ}$$

"Рабочая" формула: $\delta E = \frac{4,1 \cdot 10^{-15}}{\tau (\text{с})} \text{ (эВ)}$

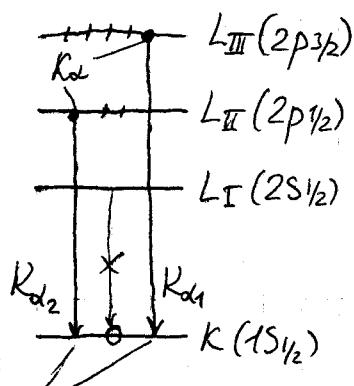




он же - процесс возникновения при ионизации электронами ударом.

Рентгено-флуоресцентный анализ (РФА) - на воздухе.

Всё об этом говорят понятия приводят к каскаду распадов термов.

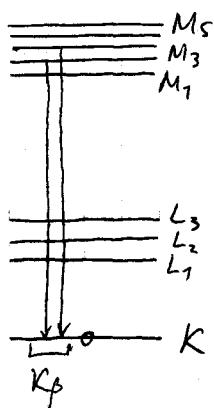
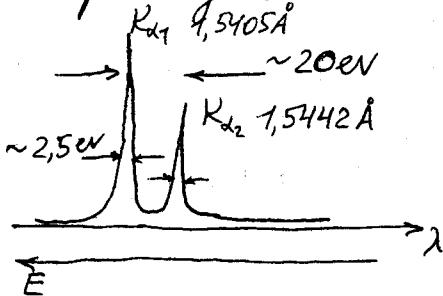


Правила отбора:

$$\begin{aligned}\Delta n &\neq 0 \\ \Delta l &= \pm 1 \\ \Delta j &= 0, \pm 1\end{aligned}$$

интенсивность переходов пропорц. числу ϵ .

$$\text{Внепод действие} = 2J+1 \Rightarrow I(K_{\alpha_1}) = 2I(K_{\alpha_2})$$

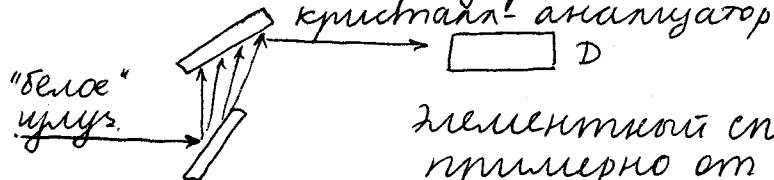


$$K_{\alpha_1} : K_{\alpha_2} : K_{\beta} = 100 : 50 : 20 \div 30$$

K_{β} - "вредная примесь"

Чтобы избавиться, берут срильтер-фильр
чт. у комп. край поглощения между K_{α} и K_{β}
(для си это Ni).

Рентгенофлуоресцентный анализ.



спектральный спектр (K_{α}, K_{β}) примерно от Р.

$$I_{\text{руд}} = \underline{\text{const}} \cdot C_i$$

Логарифм. для разных элементов и геометрии свечки.

"Приближение тонкого образца" (образец тонкий и сам флуоресц. не поглощает)

В этом случае сонд табуирован, а толщина $\sim 10\%$ (т.н. полукомпенсированный анализ).

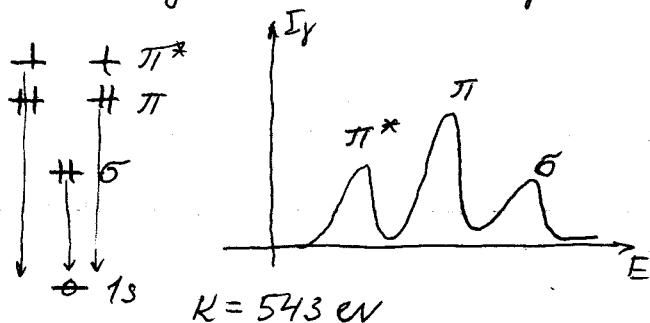
Если использовать монохроматор, толщина и чувствительность можно повышать.

Чувствительность $2(B-B_0)/2(\text{образца}) \sim 10^{-6}$ (н.д.) ррт

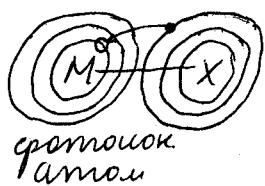
с монохроматорами ррв ($10^{-8} - 10^{-9}$)

с аэрозольными фильтрами ррт (10^{-12})

Можно исследовать электронное строение:



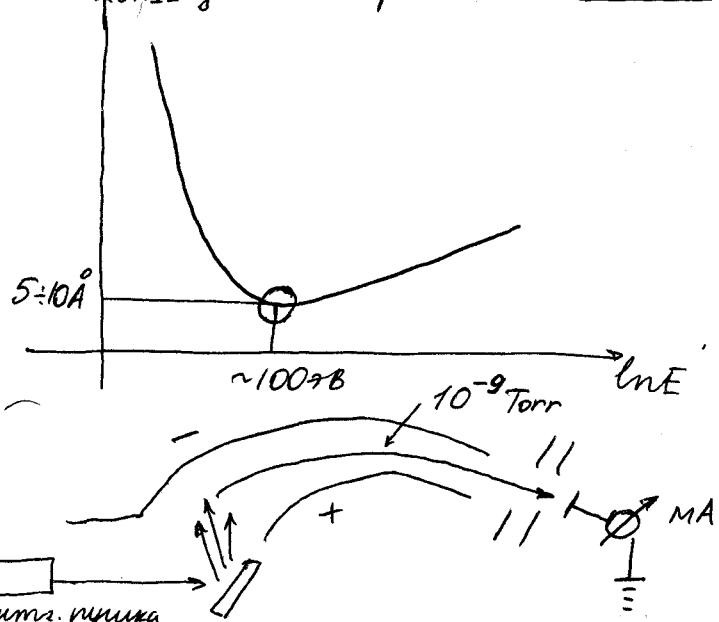
В спектре МХ можно увидеть кросс-переходы, исчезающие или усиливающиеся в образце.



Рентгенокомпенсированная спектроскопия.

Изучение заполнения оболочек.

Гл. длина своб. проб. РРЭС



Варьируя потенциал можно мерить её с разной кинетич. энергии

$$E_{\text{кин.}} \leq 1000 \text{ eV}$$

РФЭС используется для грубого определения химического состава и исследования поверхности.

Калибровка.

Рентгеновская пушка - трубка + фильтр.

Анод Mg или Al: K_{α} 2

$$Mg = 1254 \text{ эВ} \quad 9,88 \text{ \AA}$$

$$Al = 1487 \text{ эВ} \quad 8,33 \text{ \AA}$$

(мягкий рентген)

Есть анод Zr (используется L_{α}): 2042 эВ

Часто используют смешаные аноды.

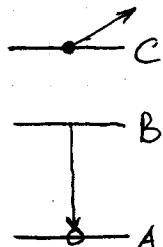
$$\text{пото-} \\ \text{нектр. } E_{\text{кин}} = h\nu - E_0 + \varphi$$

работа выхода $|e\varphi| = 5-10 \text{ эВ}$, может иметь разный знак и не табулируется

Чем больше будет φ , тем больше их у поверхности, тем больше работа выхода.

На $C(1s) = 295 \text{ эВ}$ и калибруют спектр.

В таких спектрах есть синие и широкие максимумы отеч-электронов.



$$\text{оте } E_{\text{кин}} = E_{ABC} = E_A - E_B - E_C + \delta E$$

(поправка на сдвиг уровней в ионе относит. нейтр. атома).

Т.о., лишь аноды можно бордюрировать по логам отеч-электронов - только они не сдвигаются при смене анода.

Её для каждого атома зависит от его окружения - т.н. "химической ситуации".

Напр., в CH_4 для C 291 эВ, в CF_4 303 эВ. Это фиксируется и называется химическим сдвигом.

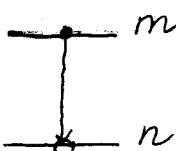
РФЭС до сих пор практически чисто лабораторный метод.

Лит:

Д. Н. Мазалов РС И-ск 2003
книга так себе, но есть основа

- " РС и хими. сдвиг , 1987

EXAFS-спектроскопия (т.н. Red Book)

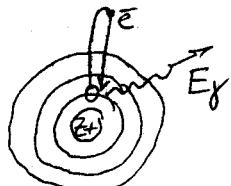


$$E_{mn} \approx 13,6 (z-\delta)^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \text{ - "рабочая" формула}$$

δ - поправка на экранирование
(без дырка не локализована)

K серия $\delta = 1$
L серия $\delta = 7,5$

Волновые числа электронов могут вернуться:



Результатат - практическое рассеяние, только что гораздо больше времени, чем упругое.

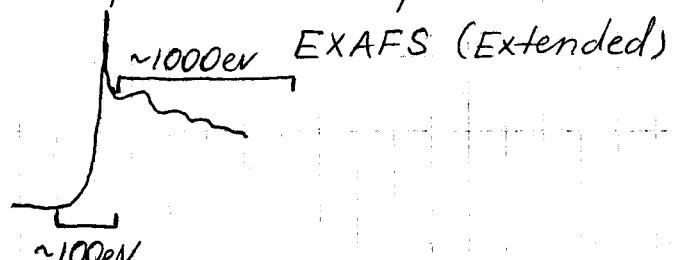
Это так называемое рассеяние. В РСА оно используется для определения абсолютной конфигурации.

- Св-ва СИ:
- 1) очень высокая интенсивность
 - 2) непрерывный спектр в широком интервале энергий
 - 3) поляризация
 - 4) модуляция по времени

XAFS - спектроскопия.

X-ray absorption fine structure - тонкая структура рентген. поглощения.

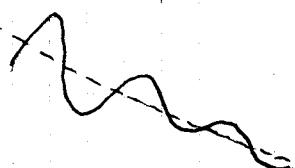
Спектр Tb_4O_7 син. расщеплению.



XANES (Near-Edge)

Тонкая структура есть и в РРА

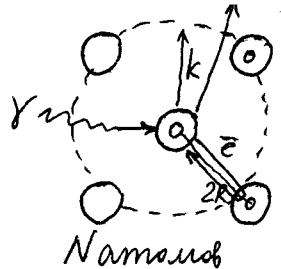
Область EXAFS.



$$\mu(E) = \mu_0 (1 + \chi(E))$$

волновой вектор k : $\vec{p} = \hbar \vec{k}$, $|k| = \frac{2\pi}{\lambda} [\text{\AA}^{-1}]$

$$k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E_{\text{кин}} - E_0)}$$



Основные идеи коллоидного химии:

$$X(k) \sim A \frac{Nf}{kR^2} \sin(2kR) \quad 2kR = \frac{2\pi}{\lambda} 2R = 2\pi \cdot \frac{(\text{номер})}{\lambda}$$

Лучшее изображение

f - фактор рассеяния,
рассев способк. атомов

Проведя Фурье-преобразование, можно перейти к фурье-трансформации основных чисел.

Её максимум - это координационная сфера, но расстояние не точно.

N - координационное число

f - "формо-фактор" (фактор рассеяния)

Нужно учесть, что координационные сферы могут быть несплошными, а атомы не находятся в одном центре.

$$X(k) = S_0^2 D(\epsilon) \sum_i \frac{N_i f_i^{(0)}}{kR_i^2} (2kR_i + \gamma_i) e^{-\frac{2R_i}{\lambda}} e^{-2k^2 \sigma_i^2} \quad - \text{основная}$$

правка на
многократный процесс

погрешность

формо-
сфера

сфера

ср-ла EXAFS

Δ - длина свободного пробега

$e^{-2k^2 \sigma_i^2}$ - дебай-уилеровский фактор - х-е отклонение атома от координационной сферы.

Структурные параметры:

1) R_i (радиус координ. сферы), при этом $R_i \approx 0,01 \text{ \AA}$

2) N_i - координационное число; $N_i \approx 0,5$

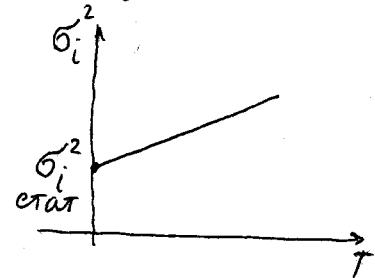
В EXAFS эта величина часто дробная, ведь это вариационный параметр в сferе.

3) $e^{-2k^2 \sigma_i^2}$ - дебай-уилеровский фактор σ_i^2

Его часто разлагают на статич. и динамич. комп.

$$\tilde{\sigma}_i^2 = \tilde{\sigma}_i^2(\text{стад}) + \tilde{\sigma}_i^2(\text{дин})$$

Т.о. $\tilde{\sigma}_i^2(\text{стад})$ можно определить, сделав съемки при разных температурах.



Координационные сферы видна до $5-6 \text{ \AA}$ (для очень хороших образцов до 10 \AA)

EXAFS может дать структуру, например, для образцов, титаниевых только в ре.

от 5 до 100 мк В-Ва

время регистрации 10-60 мкс

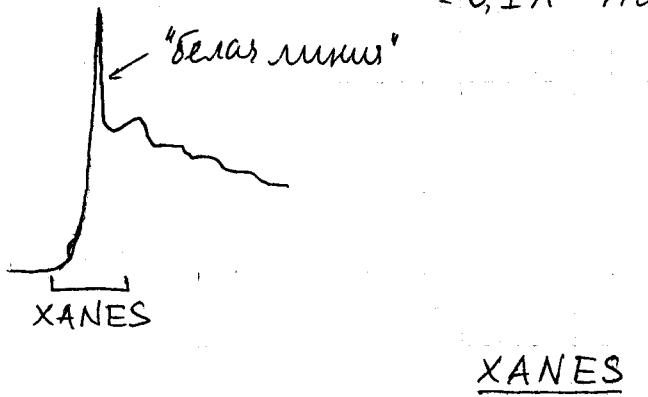
- стандартный метод для 3d-соединений.

содержание элемента 1-2%

Рентгенодиагностический EXAFS - доля %

Сдвиги в Fourier-трансформации координатных максимумов:

δR	0,5-0,6 Å	S, O, N
	0,2-0,3 Å	3d
	≤ 0,1 Å	такж.



XANES

появление передкраевой тонкой структуры

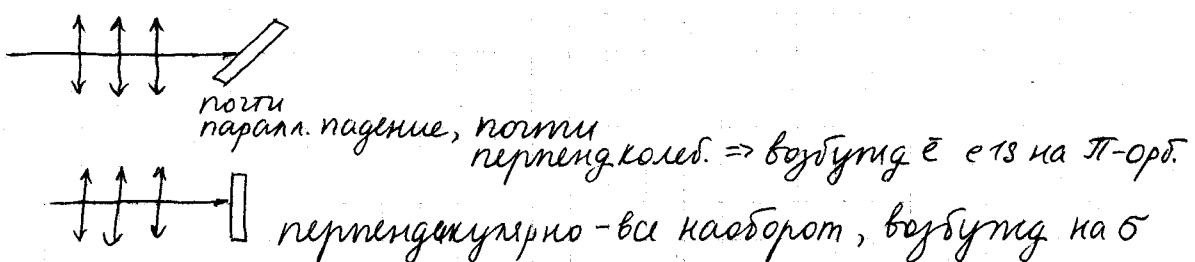
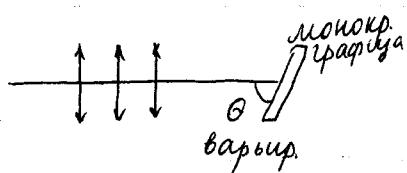
Например, в CdI₂, окружение тетраэдрич. =>

интенсивность запрещенного ($\Delta l = 2$) перехода $1s \rightarrow 3d$ резко возрастает (запрещен для центрально-сим. систем).

На легких элементах, где нет или почти нет осцилляций после края, передкраевая наукается NEXAFS

Near-Edge X-Ray Abs.
F. Struct.

Поларизация.



Метод ЯМР-спектроскопии.

- 1) Х. Гюнтер. Введение в курс сп-тии ЯМР
- 2) Б. Панин, Б. Ермолов и др. ЯМР сп-тия в орг. химии.
- 3) Э. Ферроуки. Сборник методов ЯМР для хими. исслед.
- 4) К заслугам - Шабаров.

ЯМР - ядерная магнитная резонанс.

Каждое ядро имеет квантованный угловой момент

$$\vec{P} = \sqrt{I(I+1)}\hbar \quad (1)$$

I - т.н. ядерный спин; $I = 0, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, 1, \frac{5}{2}, \dots, 6$

Теория не может предсказать I конкретного ядра.

При взаимном заряженного ядра возникает магнитный момент, связанный с угловым моментом соотношением μ :

$$\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{P} \quad (2)$$

Чем больше γ , тем лучше. Это высокие для 1H , ^{19}F и ^{31}P .

$$T.O. \mu = \gamma \sqrt{I(I+1)}\hbar \quad (3)$$

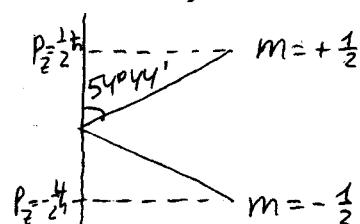
^{12}C , ^{16}O не имеют μ .

Обычно $\gamma > 0$, но ^{29}Si , ^{15}N имеют $\gamma < 0$, что налагает ограничения на эксперимент.

Полегчайшим атом в постоянное магнитное поле B_0 , тогда:

$$P_z = mB_0 \quad (4), \quad m = I, I-1, \dots, -I \quad \text{Всего } 2I+1 \text{ значения.}$$

$$T.O. \mu = \gamma m \hbar \quad (5)$$



Частота пререссии:

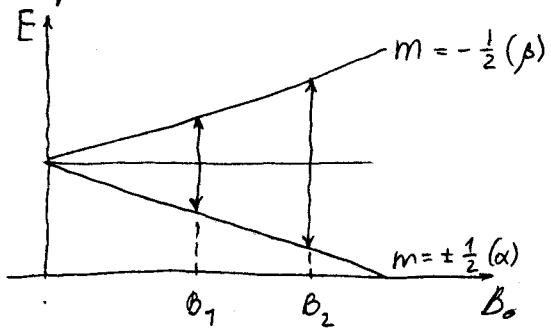
$$\nu_L = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \quad (6)$$

$$E = -mB_0 \quad (7)$$

Возможны $2I+1$ энергетических состояний - т.н. зенит-левских уровней.

$$E = -\mu \gamma \hbar B_0 \quad (8)$$

Ориентацию по полю обозначают α , против полюса β .

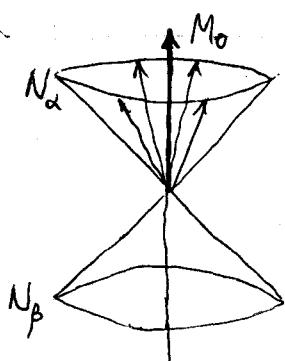


Чем больше B_0 , тем, соответственно, больше чувствительность эксперимента.

Если N_α и N_β — заселенности, то

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} \approx 1 - \frac{\Delta E}{k_B T} = 1 - \frac{\gamma \hbar B_0}{k_B T} \quad \text{для } 300 \text{ МГц}$$

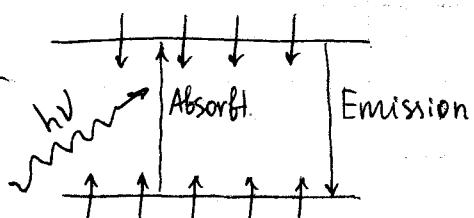
$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 \quad (9) \Rightarrow N_\beta/N_\alpha = 0,9995$$



M_0 — м.и. макроскопическая намагничен.

$$N_\alpha + N_\beta = N \text{ и т.к. } N_\alpha > N_\beta \Rightarrow M_0$$

Система с $m = \pm \frac{1}{2}$



Т.к. заселенность нижнего уровня выше, то наблюдается поглощение.

Условие резонанса: $V_L = V_i = \gamma B_0$

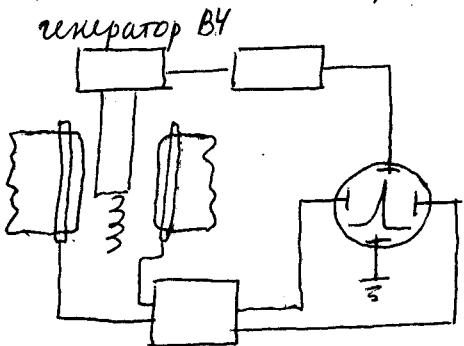
Две двух спинов возможны ситуации:

$\alpha\alpha \alpha\beta \beta\alpha \beta\beta$

Запрещено переход с $\Delta m \geq 2$ ($\alpha\alpha \rightarrow \beta\beta$) и $\Delta m = 0$ ($\alpha\beta \rightarrow \beta\alpha$)

Различают два типа чувствительности: относительную (с учетом природного содержания), и абсолютную.

Простейший прибор: (с магнитной разверткой)



Применяя катушка принимает M_0 .

В твердых телах надо учитывать дин.-дин. в-вие:

$$\Delta B = \pm (3/2) M_0 (3 \cos^2 \theta - 1) r^{-3} (M_0 / 4\pi),$$

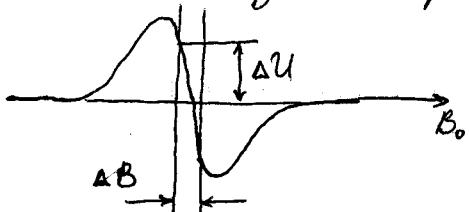
где M_0 — прониц.магн. вакуума; r — расстояние между — атомами; θ — угол между B_0 и \vec{r} .

Правила спинов.

- 1) А кетом (лас.число) — спин кратный $1/2$
- 2) А чёт. и \geq чёт. спин 0.
- 3) А чёт., \geq кетом — спин целый.

У ядер со спином ≥ 1 в спектрах может проявиться гипотрик. квадрупольной момента — мера отклонения от сферического распределения заряда ядра.

Контроль отклонения поля/частоты
(стабилизация резонансных условий):



изменение $\Delta\nu$ — сигнал, по которому выравнивают B_0 .

Стабилизацию осуществляют по сигналу ΔB .

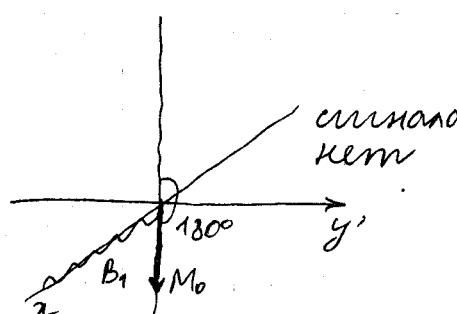
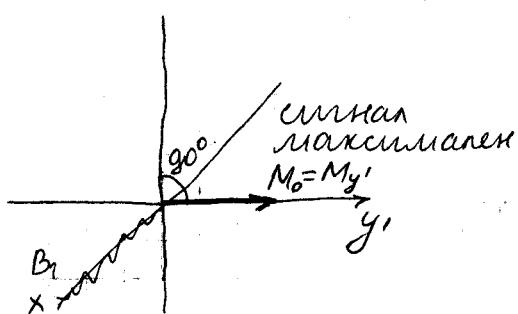
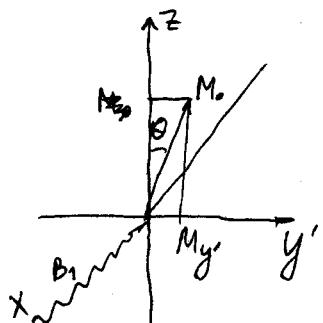
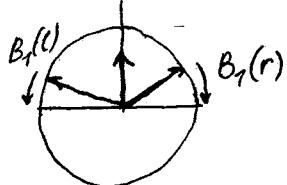
Импульсный метод.

В этом методе возбуждаются все переходы сразу посредством радиогасящего генератора.

Мощность больше 1 Вт.

Для поля 4,7 Тл (200 МГц) импульс 10^{-5} с ~ 100 кГц.

Анализ альтернирующее поле как сумма двух браж.
полей $B_1(r)$ по час. и $B_1(t)$ против.



$\theta = \gamma B_1 \tau_p$, τ_p - длительность импульса

θ - т.н. угол импульса.

Удобнее напечатать нимпульс (0) сигнала и определить отсюда 90° -импульс как $1/2 180^\circ$ импульса.
Это калибровка прибора.

Введем брачную систему координат (с первичной гаммой V_1), чтобы убрать z -轴 пренесено.

t_1 - спин-релаксационная релаксация (возврат по z)

t_2 - спин-спиновая релаксация (возврат по x' и y')

возвращение "разброса" по y' (или x' - одно и то же) связано с неоднородностью постоянного поля.

Уравнения блока для релаксационных процессов:

$$\frac{dM_z}{dt} = -(M_z - M_0)/t_1$$

$$\frac{dM_{x'}}{dt} = -\frac{M_{x'}}{t_2}$$

$$\frac{dM_{y'}}{dt} = -\frac{M_{y'}}{t_2}$$

Времена релаксации используются для изучения молекул
периодических движений (t_1), гидродинамических процессов (t_2)

Релаксии с учетом нач. условий $M_z = M_0$ и $M_{y'} = M_x = 0$.

$$M_{y'}(t) = M_{y'}(0) \exp$$

$$M_z(t) = M_0 (1 - \exp[$$

В тихохостях $t_1 \approx t_2$, в твердых телах $t_1 \gg t_2$

Ширина ЯМР сигналов

$$\Delta V = 1/\pi t_2 + \delta V \quad (\text{из-за неоднородности } B_0)$$

Временной спектр превращается в частотный посредством Фурье-преобразования:

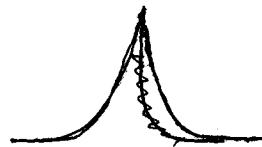
$$g(w) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-iwt} dt$$



абсорб.
сигнал



дисперсион.
сигнал



т.к. абсолютный
или магнитудный сигнал
не требует фазовой коррекции

$$M = \sqrt{Re^2 + Im^2}$$

В импульсной эксперименте может не паканиваться слабый сигнал, или паканиться сигнал там, где его нет (за счет отражения).

Химический сдвиг

Расстояние между линиями - ХС - пропорц. B_0 . Обусловлен $\vec{\epsilon}$ -экранированием.

σ - конст. экранирования

$$\sigma = \sigma_{\text{диа}} + \sigma_{\text{пара}}$$

$$\sigma \sim 10^{-5} \text{ дм}^3 \text{ Н}, \quad 10^{-2} \text{ дм}^3 \text{ осм.}$$

$$\delta = \frac{\Delta V}{V_0} = \frac{\Delta B}{B_0} \quad (\Delta V = V_B - V_{\text{эталона}})$$

$\Delta V > 0$ для высокочастотного сдвига, < 0 для низкочаст.

ХС не зависит от B_0 и определяется $\vec{\epsilon}$ -окружением атома

эталон: $^1H, ^{13}S, ^{29}Si$ - ТМС

иногда ГМОСО , в виде $\text{Me}_3\text{SiCO}_2\text{COONa}$, все приводят

по статьям

Сдвиг зависит от растворителя.

Есть еще τ-спектра: $\tau = 10^{-8}$. Только в них большее значение ХС соответствует большему экранированию.

Если эталон B_3 -ет с B -ами, то прилипает внешнее экранирование - эталон B входит в образец в капилляре.

$$\sigma = \sigma_{\text{диа}} + \sigma_{\text{пара}} + \sigma_{\text{сосед.}}$$

Для ТН осн. $\sigma_{\text{диа}}$ и $\sigma_{\text{сос}}$.

$$\sigma_{\text{сос.}} = \sigma_{\text{ат}} + \sigma_{\text{мол}} + \sigma_{\text{ши}}$$

Бам з-т от ϵ -плотности на соседнем с.

$$\begin{cases} \delta(\text{Me}) \\ E(\text{полим}) \end{cases} \quad \begin{matrix} \text{MeF} \\ 4.0 \end{matrix} \quad \begin{matrix} \text{MeCl} \\ 3.0 \end{matrix}$$

	MeF	MeCl	MeBr	MeI	MeH
$\delta(\text{Me})$	4.13	2.84			
$E(\text{полим})$	4.0	3.0	2.8	2.5	2.1
<u>В общем, тут есть коррел.</u>					

Б-мол.-антиотропные соседние группы. Обладают все свойства, особенно кратные

Макромол. антиотропные группы, где $\chi_{\parallel} \neq \chi_{\perp}$

Примеры: альдегидный протон в аномально низком поле; в РНК уменьшение в центре; в ацетиллене протоны в высоком поле.

Однако $\sigma = \sigma_{\text{диа}} + \text{дипол. воспр.} + \text{ан. р-ле} + B-g-B + \text{спец. } B-B$
антиотропия

$B-g-B$ - ХС в гае и бесконечно разб. р-ле.

дипол. воспр. - отличие H в образце от H_0

Анн. р-ле - разн размеш в экранир. в антиотр. средах

Спец. $B-B$ - эффект электростатич. пол по
зр. не бежит

$$E = \frac{2(\epsilon-1)(n^2-1)}{3(2\epsilon+n^2)} \cdot \frac{\mu}{d}$$

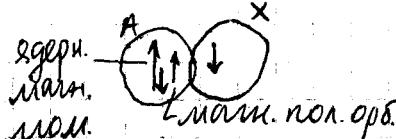
Например, сдвиг OH для этилена.

Если разбактер. р-р можно, например, поместить в водородные связи внутри или межмолекулярной.

Лекция № 13.

25.08.05

Расщепление сигналов в ЯМР связано со спин-спиновыми взаимодействиями. Константа этого вз-вия не зависит от поля.



А и Х "гувствуют" друг друга

ЯМР вибрации по вертикально орбитам



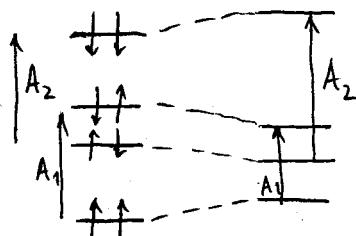
$$E = \gamma_{AX} \mathbf{J}_A \mathbf{J}_X$$

↙ ядерные вектора
скл. конст. ССВ

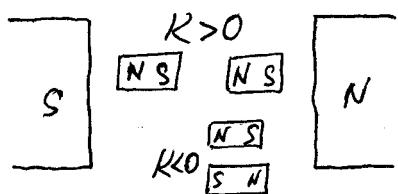
$$K = \frac{1}{\gamma_A \gamma_X} \gamma_{AX}$$

м.н. приведенная константа

Коэффициент дублета имеет практическую одинаковую именность.



нет ССВ есть ССВ \Rightarrow расц.



Прямые связи - $K > 0$ (обратно).

Правила I порядка при анализе const ССВ

- Мультиплитность спина, обсл. б-вия с соседними п-виями равна: $2In+1$

CM_1	M_1	CM_2	M_2
$\alpha\alpha$	-1	$\alpha\alpha\alpha$	$+3/2$
$\beta\beta$	0	α	$+1/2$
$\beta\beta$	1	$\beta\beta\beta$	$-3/2$

- Расстояние между линиями = Y

- Относит. именс - из Δ Паскаля.

- K_{CCB} в общем уменьш. при увелич. числа связей

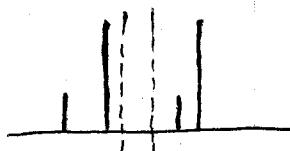
- Выг спирального мультиплета не зависит от знача K_{CCB}

Преимущество:

CCB между магнитно-актив. ядрами есть, но в спектре не проявляется.

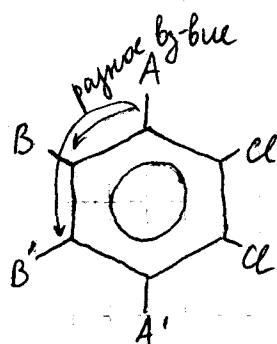
Спектр КССВ:
 $\text{CH}_3 \text{ sp}^3$ 125 Hz 25%
 $\text{C}_6\text{H}_5 \text{ sp}^2$ 159 Hz 33,3%
 $\text{MgCl}_2 \text{ sp}$ 248 Hz 50%

MeTl 203 30% изот. яд. с увелич. массы - в сильное поле
205 70%



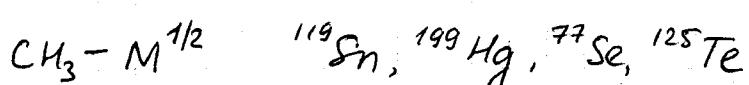
Классификация спиртовых систем:

Слабо связан. систем. $\Delta \delta \gg \gamma$ и сильно, $\leq \gamma$



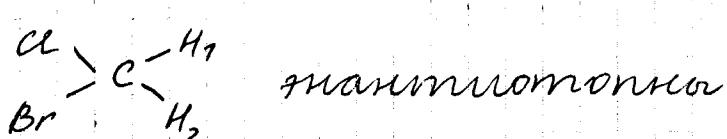
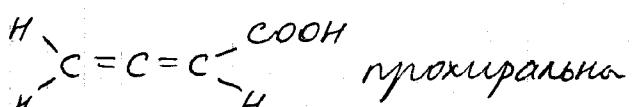
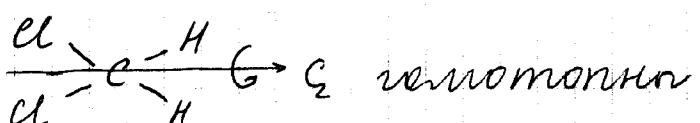
Типы двойного резонанса:

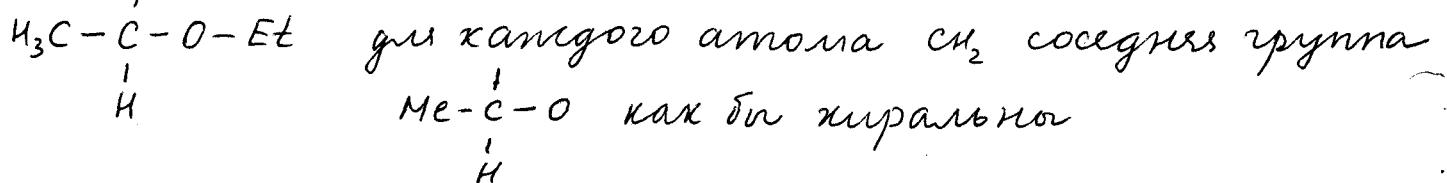
1. Гомоядерная и гетероядерная развертка.
2. Триплеты - важно при оценке знака КССВ
3. Микрокопическая развертка.
4. Спектроскопия ЧНДОР (INDOR)
запись слабого сигнала X по сильному сигналу A.



Лекция №14

28.03.05г.





Динамические эффекты

Из принципа Тейлорса тем меньше время τ между
процес. частотой, тем больше неопред. в турни.

Сигнал в ЯМР упрощается

$$\Delta E = h\nu \Rightarrow \tau \Delta V \approx \frac{1}{2\pi}$$

ΔV - разность ХС или КССВ

Ур-ки началич. денин. $A - \tau_A$, $B - \tau_B$

Р-ции 1-го порядка $k = 1/\tau_A$

Р-ции высокого порядка $\propto 1/\tau_A = k [A]^m [B]^n \dots$

В тоже время по ур-ки турни можно粗略 определить k , ΔG° и т.д.

Заторм. врем. вокруг сфер. частоты 2-го порядка.

Таутомерия б-б типа; $\pi-\pi$; $\pi-\sigma$ и т.д.

Обменные процессы $L_nM-X + L_nM^*Y \rightarrow L_nM-Y + L_nM^*-X$

Релаксация. Инверсия T_1

1) Метод инверси-восстановления: $180^\circ - \tau - 90^\circ$
или задержка $\tau_0 = T_1 \ln 2$ мсн.

2) эксперимент "спинового" эха"

эксперимент с модулированного спинового эха.

DEPT-методика

^1H -канал $90^\circ_x, -\tau - 180^\circ_x, -\tau - \theta_y, -\tau - 68$

^{13}C -канал $90^\circ_x, -\tau - 180^\circ$

Обучение на ЯМР-спектроскопии.

COSY и т.п. - см. Шабарова.

Лекция № 15

В амплитудической колебательной модели молекуларное колебательное подурение не равноотстояние.

Для 3-х атомных молекул амплитудическая потенциальная энергия деформационных колебаний похожа на параболу, а для валентных колебаний -

Симметричных валентных колебаний со₂ не наблюдается в спектре положения, т.к. при этом не меняется центральной момент.

Правила отбора: $M_V = \int \psi'_V \bar{\mu} \psi''_V d\tau_V$

Центральный момент перехода.

$$M_x = \int \psi'_V \bar{\mu}_x \psi''_V d\tau_V$$

$$M_y = \dots$$

$$M_z = \dots$$

Интенсивность перехода пропорциональна $\bar{M}_V^2 = |\bar{M}_x|^2 + |\bar{M}_y|^2 + |\bar{M}_z|^2$

Правила отбора в ИК:

$(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial Q}) \neq 0$, т.е. изменение центрального момента при нормальном колебании вблизи равновесия не должно равняться 0.

(в спектре положения)

Правила отбора для КР:

$$\bar{M}_V = \alpha \cdot \bar{E}, \quad \alpha - \text{параметр усиления}$$

Тензор параметризации:

$$\alpha = \begin{vmatrix} d_{xx} & d_{xy} & d_{xz} \\ d_{yx} & d_{yy} & d_{yz} \\ d_{zx} & d_{zy} & d_{zz} \end{vmatrix}$$

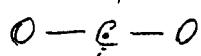
независимых компонент всего 6 - элементов главной диагонали симметричного

$(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}) \neq 0$ правило отбора для КР

Для сложной молекулы Q - некая линейная комбинация внутренних колебательных координат молекулы:



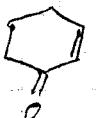
При наличии δ молекуле центра инверсии существует антипериодическое заторможение:

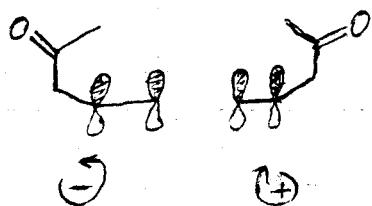


Если колебание видно в ИК, то оно не проявляется в КР и наоборот.

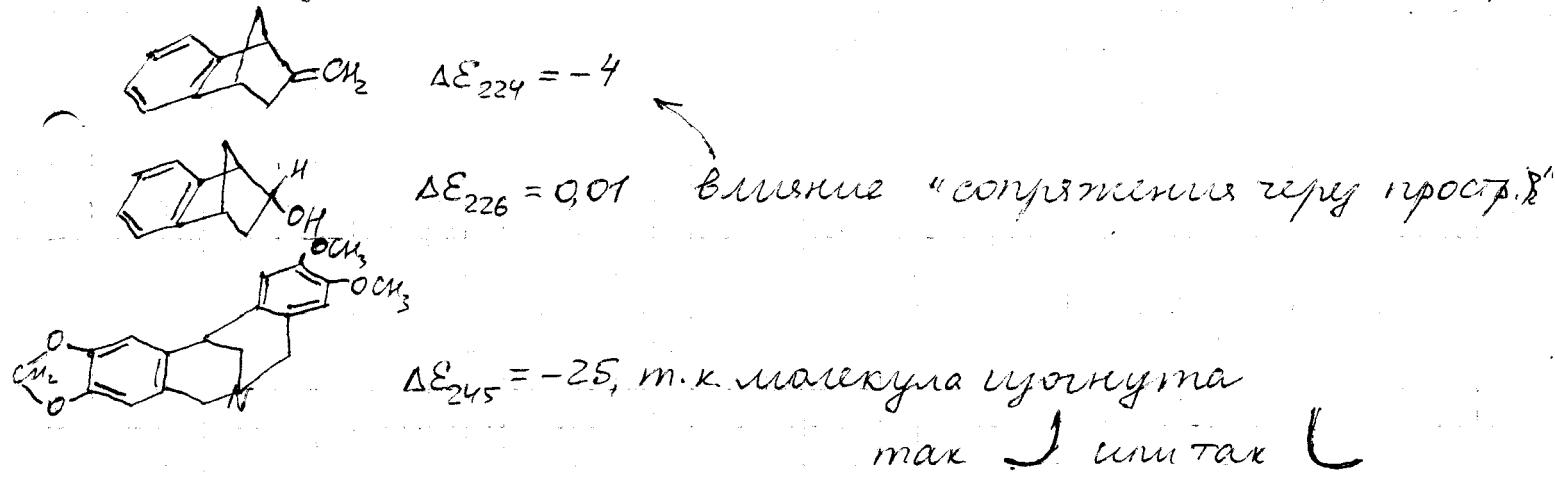
$$\rho < \frac{6}{7} \text{ для симметричных колебаний.}$$

В УФ могут не помешать увидеть конформационное равновесие
а в КО - видим.

~ Для соединений типа  правило октандров не работает, а другого нет.



Все молекулы белков начинают работать как хромофоры



Аномально большое браиндение может указывать на некую закрепленную деформацию или искашение молекул, особенностей ее структуры.

Браиндальная сила KQ $R = 0,696 \cdot 10^{-12} \int [Q] \frac{d\lambda}{\lambda}$

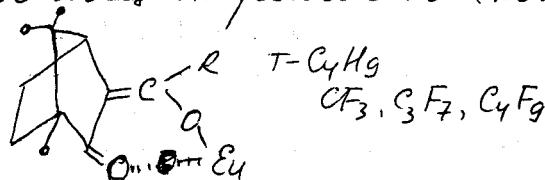
K - мера десимметрии хромофора

Из KQ и $\Delta\epsilon$ можно сделать вывод о вторичной структуре белка, иногда даже третичной.

Используют расчеты. Рассчитывают виды разных структур.

Применяется для анализа списки оптически активных соединений, а также активных с неактивными.

Использование сдвинутоих реагентов (комплекс R³⁺P37C карбонильами):

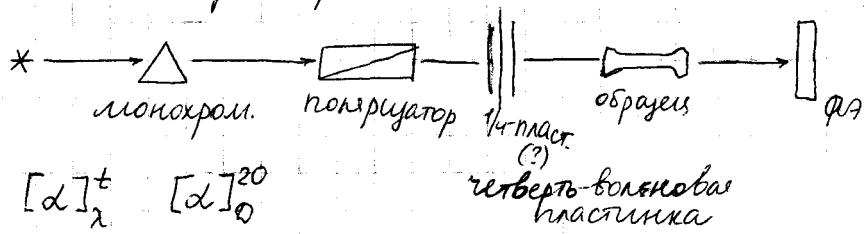


Сначала нужно определить оптимальное соотношение б-бо-комплекс.

Хроматография - 1) превращение в дистереоизомер
2) хиральные постители.

Дисперсия вращения.
Круговой дихроизм.

Схема прибора:



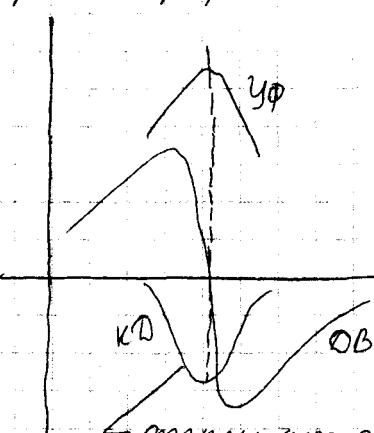
Правой и левой излучению падающим свет с разной скоростью распространяется в хиральной среде.

λ_0 , $E_0(\lg \epsilon)$, $\Delta \nu_{12}$ - в спектре поглощения.

Дисперсия можно наблюдать по всему спектру, а дихроизм - в области поглощения.

Спектр поглощения и спектр дихроизма похожи. λ_0 та же собл. в вид.

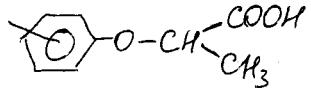
Спектр дисперсии вращения проходит через λ_0 , при этом равен 0. Это идеальный случай - если в молекуле 1 хромофор.



отрицат. эффект Комтока (его знак можно определить из об подложки спектр). Спектр КД проще, но OB позволяет работать в видимой области, если λ_0 в неспктр. УФ.

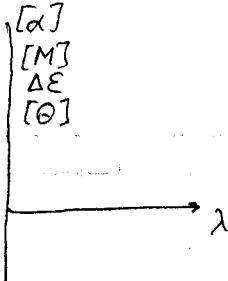
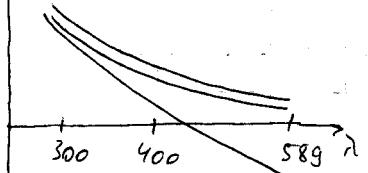
КД трезумет оптической плотности не выше 2.

ДВ позволяет установить наличие оптической активности.



$\alpha, \mu, n - \gamma$
+ $[\alpha]_D$

[M] (моляр. вращ.)



Хорошая группа $>\text{C}=\text{S}$ (видимая область)

$\xrightarrow{*} \text{C}=\text{N}=\text{CH-Ph}$ S-конф. - "+" эффект Комтона
хороши гр. $>\text{C}=\text{N}-$

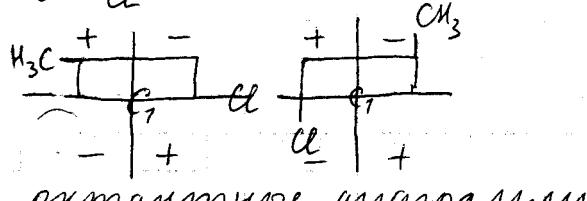
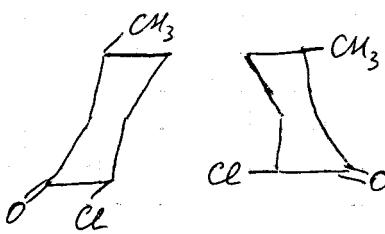
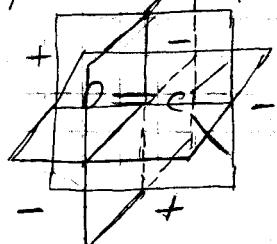
$R^* - \text{O}-\overset{\text{S}}{\underset{\text{S}}{\text{C}}}-\text{SMc} \sim 400\text{нм}$ ксантоинаны
(для спиртов)

Комплекс альдегидов с $\text{Mo}(\text{OAc})_6$, давят поглощение в областях d-d перехода металла.

Знак эффекта Комтона определяется хромофорной группой рядом с хиральным центром.

Дисперсия - это сумма вкладов всех хромофоров молекулы.

Правильные диаграммы



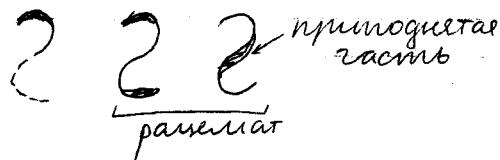
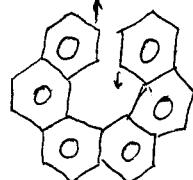
октаэдрические диаграммы

недлинит
"+"- эффект

замечательный
"--" - эффект

Трехмерные объекты хиральности:

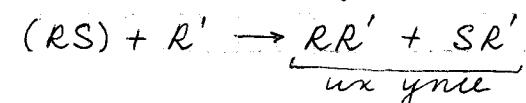
спираль:



"Протеинов", например, из бензильных колец.

Отдельной служат - циклопентиды. Это т.к. циклотионитрилы.

Получение хиральных соединений:



можно делить - кристаллизация
хроматография

Для аминов это, как правило, винная кислота (или иные кислоты).

Соответственно, для разделения кислот используют природные амины (напр. грецины).

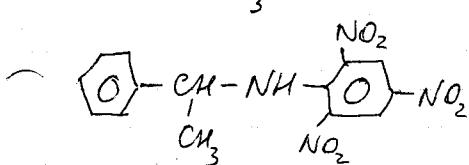
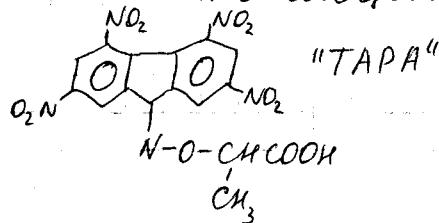
Но в природе обычно есть только один энantiомер — значит, и получается только 1 один.

— Спирты сначала переводят в эфиры.

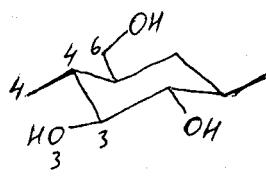
Карбонильные соединения делят по-разному — например, через кетами.

Для разделения используют полимеры.

Если нет заместителей, можно воспользоваться донорскими или акцепторными свойствами (комплексы):



Применяют циклодекстрины:

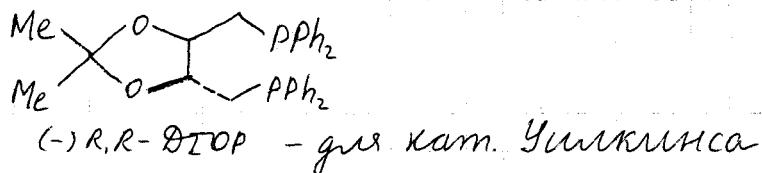


6 звеньев - α -циклогексогин
7 - β -циклогексогин.

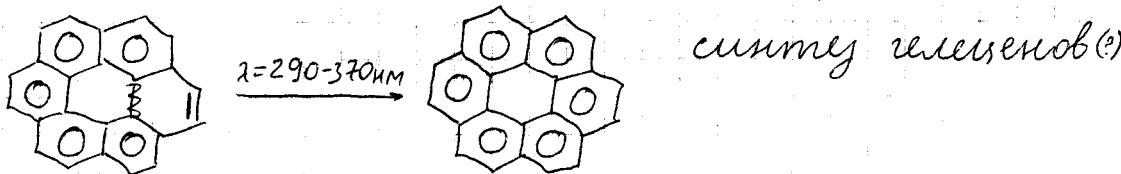
Асимметрический симпоз - в ходе симпоза образуется не разъединяют, а преобладает один из знаний первых. Тонкое требует наличия пиральной соединения.

Можно использовать фрагменты.

Одна перспективная асимметрическая камань.



Чиркулярио поглощавший свет - это физическое из-
ратьное воздействие. Иногда это гаёт здреят:



$$\text{Определяемую норму: } p = \frac{[d]_{\text{норм.}}}{[d]_{\text{издат.}}} \cdot 100\%$$

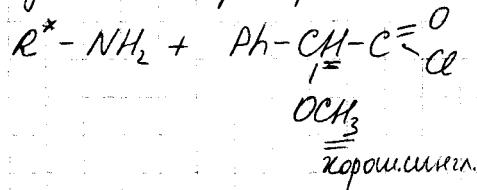
$$\text{гипотиомерная чистота: } \alpha_L = \frac{[R] - [S]}{[R] + [S]} \quad (\equiv p) \\ 2R-1$$

Сейчас используют ЯМР и хроматографию.

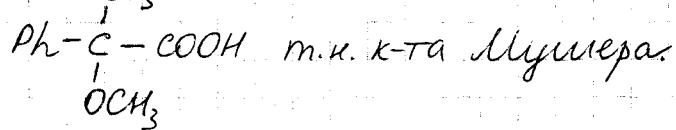
SMP:

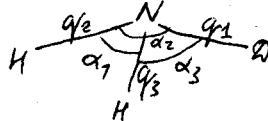
Задача №1: Если создать хиральное окружение (хирального р-на: Ph-CH₂-OH, Ph-CH₂-NH₂), то спектра ПМР энантиомеров будут отличаться.

Удобнее превратить б-бо в глаштетеров:



Если R-NK чисты, то будет один набор сигналов.



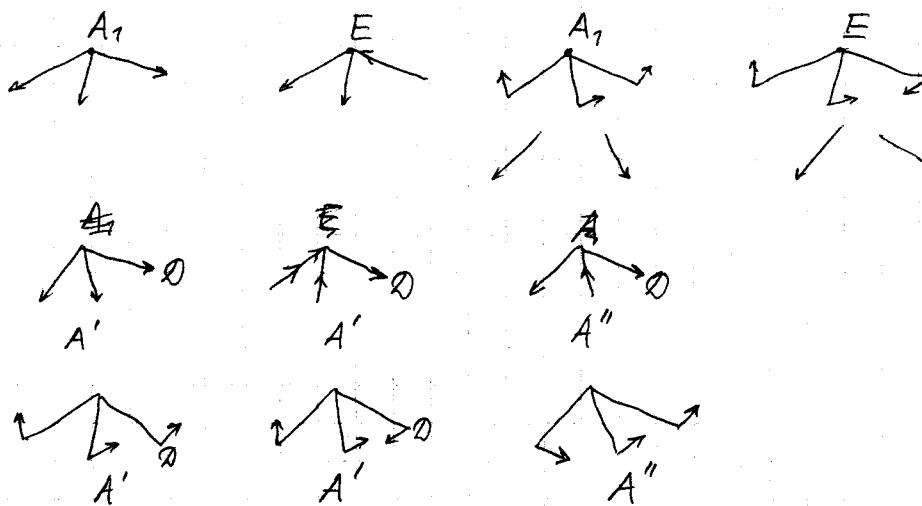
Рассмотрим молекулу NH_3  C_S

C_S	I	σ	(2)		$q_1 \quad q' \quad \alpha \quad \alpha'$
A'	1	1	$2T, R$	UK, KP	$7-3=4 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \quad 1$
A''	1	-1	$T, 2R$	UK, KP	$5-3=2 \quad 0 \quad 1 \quad 0 \quad 1$
	4				
	3	1			

6 колебаний

Эквивалентное (переносные) дублирующие колебания при симметрии координат

q_1	1	1
q_2, q_3	2	0
α_1	1	1
α_2, α_3	2	0



$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{R}{\mu}} \quad \text{и изменяется, тем больше } \mu, \text{ тем меньше } \nu.$$

$$\begin{array}{l} NH_3 \quad 3337 \text{ см}^{-1} \\ \downarrow \\ ND_3 \quad 2420 \text{ см}^{-1} \end{array} \left. \begin{array}{l} \} 1,38 \end{array} \right\} \begin{array}{l} 950 \text{ см}^{-1} \\ \downarrow \\ 746 \text{ см}^{-1} \end{array} \left. \begin{array}{l} \} 1,27 \end{array} \right\} \begin{array}{l} 3443 \text{ см}^{-1} \\ \downarrow \\ 2564 \text{ см}^{-1} \end{array} \left. \begin{array}{l} \} 1,343 \end{array} \right\} \begin{array}{l} 1625 \text{ см}^{-1} \\ \downarrow \\ 1191 \text{ см}^{-1} \end{array} \left. \begin{array}{l} \} 1,36 \end{array} \right\}$$

В изотопах из $3N-6$ ($3N-5$) колебания участвуют, строго говоря, все атомы.

$$Q = a_1 q_1 + a_2 q_2 + a_3 q_3$$

Бывают ситуации, когда один из атомов имеет сильно большие длины связей.

Групповое колебание.
характеристические частоты.

x^4 - все колебания с водородами A-H.

$$T.k. \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_H}, \text{ то если } m_A \gg m_H, \text{ тогда } \mu \approx 1.$$

Они лежат в определенной области.*

$\text{C}-\text{H}$	$2800 - 2900 \text{ см}^{-1}$	BH	$\sim 2600 \text{ см}^{-1}$
$=\text{C}-\text{H}$	$\sim 3050 \text{ см}^{-1}$	PH	$2300 - 2450 \text{ см}^{-1}$
$\equiv \text{C}-\text{H}$	3300 см^{-1}	SiH	$2180 - 2190 \text{ см}^{-1}$
NH	$3300 - 3500 \text{ см}^{-1}$	SH	$2550 - 2600 \text{ см}^{-1}$
OH	$3000 - 3600 \text{ см}^{-1}$	AlH	$\sim 1800 \text{ см}^{-1}$

* приведено данные для валентных колебаний.

Взаимодействие колебаний:

$\text{C}-\text{H}$	$\nu_{\text{CH}_2}^S$	2850 см^{-1}
	$\nu_{\text{CH}_2}^{AS}$	2920 см^{-1}
$=\text{C}-\text{H}$	$\nu_{\text{CH}_3}^S$	2870 см^{-1}
	$\nu_{\text{CH}_3}^{AS}$	2960 см^{-1}

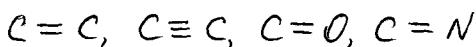
Характеристические колебания бывают не только для связей, но и групп.

Сильно вз-вуют колебания с одинаковой частотой и симметрии:

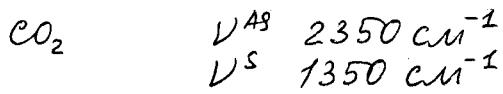
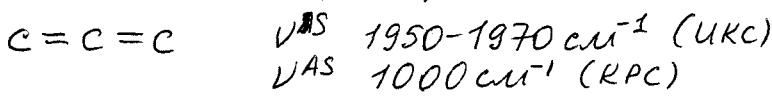


$\text{C}-\text{C}$ в умеренном (но они не будут характерист.)

Колебания кратных связей очень слабо вз-вуют с одинарн., поэтому могут быть характеристическими.



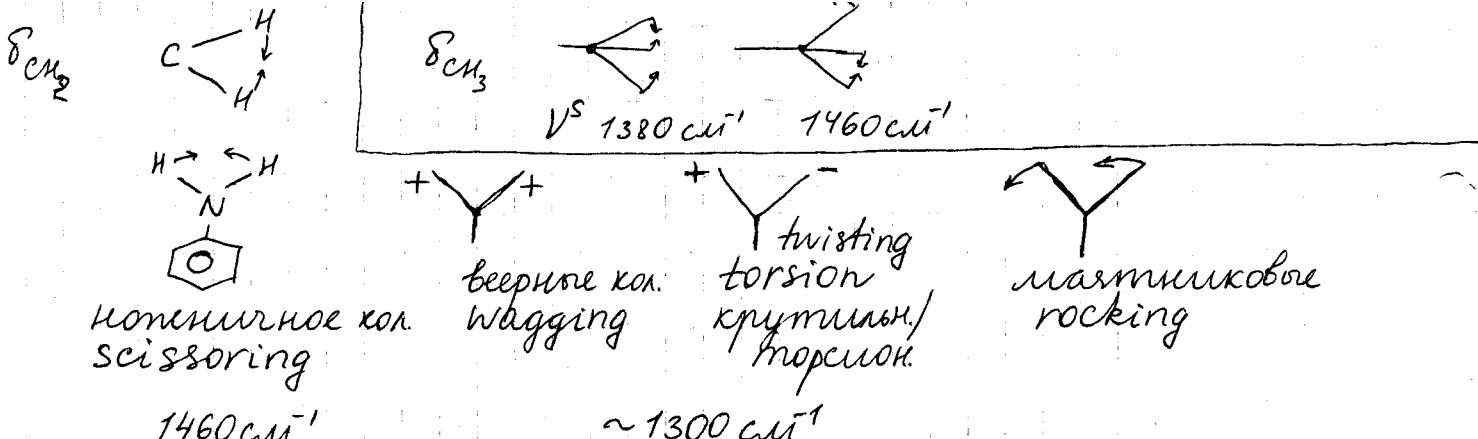
Вз-вие связей пропорционально косинусу угла между ними



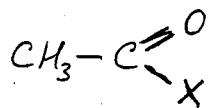
Частота колебаний зависит:

- от ионизации $\text{sp}^3 \rightarrow \text{sp}^2 \rightarrow \text{sp} \quad 2800 \rightarrow 3000 \rightarrow 3300 \text{ см}^{-1}$
- от кратности $- = \equiv \quad 1100, 1600, 2200 \text{ см}^{-1}$

Деформационные колебания:



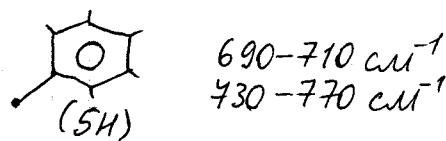
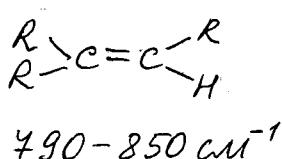
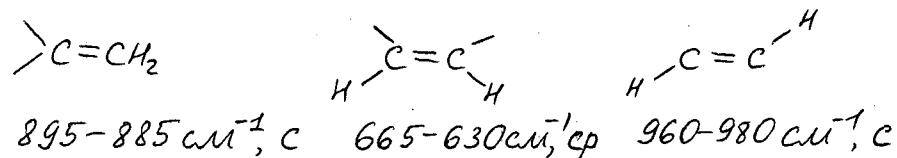
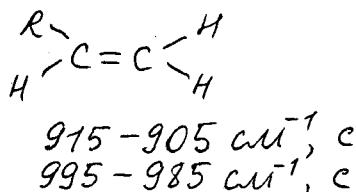
8-колебания тоже могут быть характеристическими.

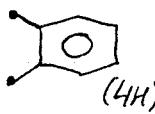


$X = \text{Cl}$	1810 см^{-1}
$\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$	1776 см^{-1}
$\text{O}-\text{Ph}$	1765 см^{-1}
OH	1760 см^{-1} (мономер в газовой фазе) 1700 см^{-1} (димер)
OR	1745 см^{-1}
H	1730 см^{-1}
Me	1720 см^{-1}
NH_2	1715 см^{-1}
Ph	1695 см^{-1}
NHMe	1690 см^{-1}
NMe_2	1660 см^{-1}
CH_3CO_2	1824 см^{-1} 1748 см^{-1}
$\text{OM}(\text{анс})$	1570 см^{-1} (с) 1430 см^{-1} (cp)

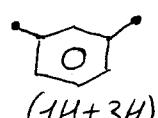
c (s) - сильные
 cp (m) - средние
 cl (w) - слабые

характеристические δ -колебания

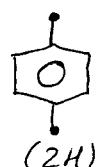




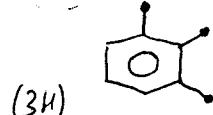
$735-770 \text{ cm}^{-1}$



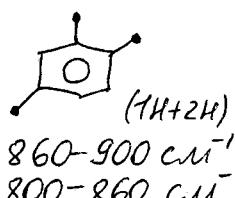
$680-725 \text{ cm}^{-1}$
 $750-810 \text{ cm}^{-1}$
 $860-900 \text{ cm}^{-1}$



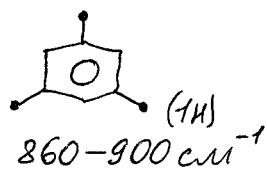
$685-720 \text{ cm}^{-1}$
 $770-800 \text{ cm}^{-1}$
 $800-860 \text{ cm}^{-1}$



$685-720 \text{ cm}^{-1}$
 $770-800 \text{ cm}^{-1}$



$860-900 \text{ cm}^{-1}$
 $800-860 \text{ cm}^{-1}$



$860-900 \text{ cm}^{-1}$

Для плоской молекулы колебания делятся на плоские и неплоские.

Все неплоские колебания очень характеристичны.

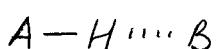
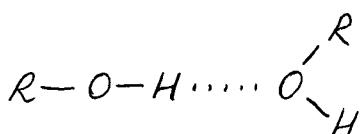
С помощью характеристических частот могут быть решены вопросы изомерии и таутомерии.

Образование H-связи называется частотой участвующих в ней групп.

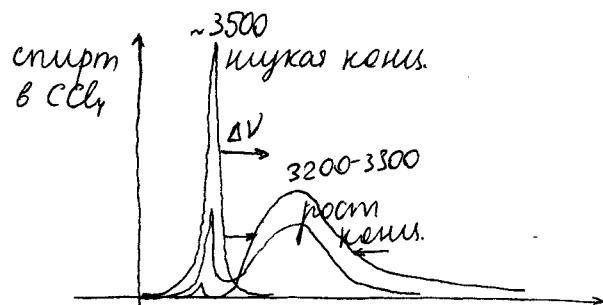
Можно изучать хето-енольную, лактам-лактимную изомерии и т.п.

Изучают вращательную изомерию, изомерию координационных соединений, политеттрическую изомерию (леватриальное или аксиальное положение).

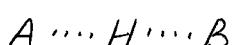
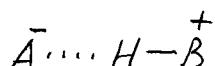
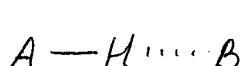
Водородные связи

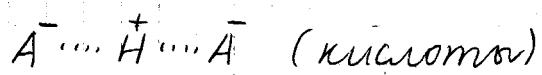


OH,	N:
NH,	O:
SH и т.д.	S:
Cl: и т.п.	



образование H-связи \Rightarrow смещение к низким частотам, разм $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$.





Определение терми H-свободы.

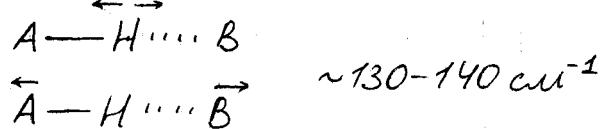
$$-\Delta H = 0,024 \Delta V$$

$$\Delta V = 720 \frac{-\Delta H}{18 + \Delta H}$$

Ф-ла Ногансена: $-\Delta H = 2,9 \Delta A^{1/2}$

, A - интегр. интенс.,
AA - интенс. с О-Н...О минус своб.ОН.

Для H-свобод вибраций и другие колебания:



Можно изучать химические соединения, направление их протекания и кинетику.

29.04.2005г.

Лекция №22

Координационное соединение.



$$\nu_{ML} < 500 \text{ см}^{-1}$$

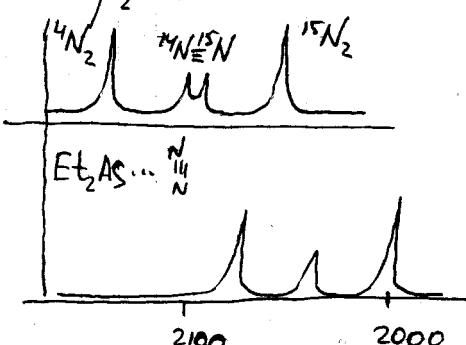
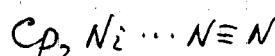
$$N \equiv N \sim 2350 \text{ см}^{-1} \text{ (зап. в ИК)}$$

$M \leftarrow :N \equiv N:$ end-side

$M \leftarrow \begin{smallmatrix} N \\ || \\ N \end{smallmatrix}$ on-side

$$Cp_2M \cdots N \equiv N \sim 2150 \text{ см}^{-1}$$

$$Et_2As \cdots \begin{smallmatrix} N \\ || \\ N \end{smallmatrix} \sim 2060 \text{ см}^{-1}$$



O_2 (занр б УК) $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$

$Mg_3Ga \cdots O=O \quad 1202 \text{ cm}^{-1}$ (они же коопг. - снова по упоминанию)

H_2 (занр б УК) $\sim 4400 \text{ cm}^{-1}$

$MgCd \cdots H-H \quad 3250 \text{ cm}^{-1}$

Azene $(CO)_3Mo \cdots \begin{matrix} H \\ | \\ H \end{matrix} \quad 3200 \text{ cm}^{-1} (-\cdots-)$

$CH_3 \quad Cp_2Ni \cdots \begin{matrix} H \\ | \\ H \end{matrix} \quad 2350 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_{CH}$

$$\nu_H / \nu_C = 1.48$$

$N \equiv C-S^- \quad \begin{matrix} \nu_{CN} \\ 2080 \end{matrix} \quad \begin{matrix} \nu_{C-S} \\ 750 \text{ cm}^{-1} \end{matrix}$

$M-N=C \quad 2080-2110 \quad 780-820 \text{ cm}^{-1}$

$M-SCN \quad 2080-2100 \quad 690-720 \text{ cm}^{-1}$

$M-SCN-M \quad 2140-2180 \quad 750-800 \text{ cm}^{-1}$

$C \equiv N^- \quad M \cdots N \equiv C$

$M \cdots C \equiv N$

$K_4Fe^{II}(CN)_6 \quad 2094-2006 \text{ cm}^{-1}$

$K_3Fe^{III}(CN)_6 \quad 2135 \text{ cm}^{-1}$

$KFe^{II}Fe^{III}(CN)_6 \quad 2075 \text{ cm}^{-1}$

$NH_2-C(NH_2)=O \quad PdL_2Cl_2 \quad CrL_6Cl_3$

$\nu_{CO} = 1682 \text{ cm}^{-1} \quad 1725 \text{ cm}^{-1} \quad 1505 \text{ cm}^{-1}$

$C \equiv O \quad 2140 \text{ cm}^{-1}$

$M-C \equiv O \quad 1800-2100 \text{ cm}^{-1}$

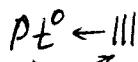
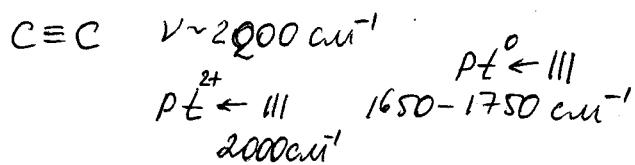
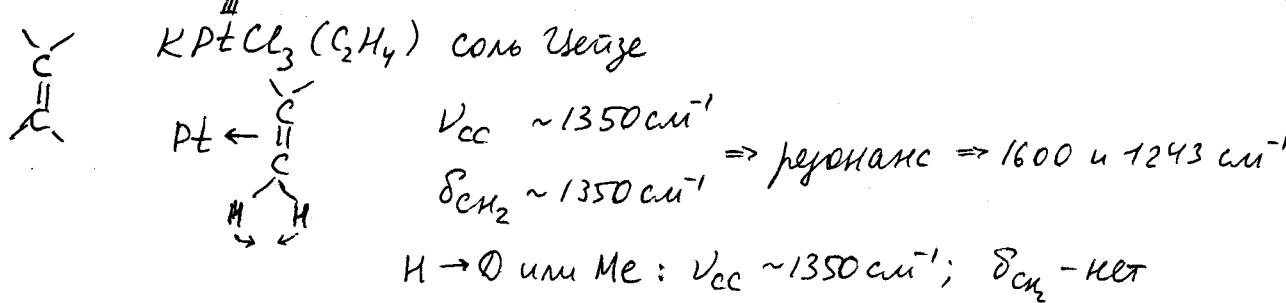
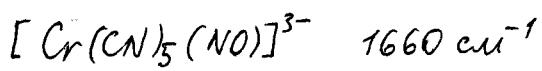
$M-C-M \quad < 1800 \text{ cm}^{-1}$

$M-C \equiv O \leftrightarrow M=C=O$
(γ М Акн.) (γ М док.)

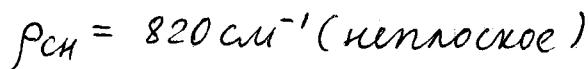
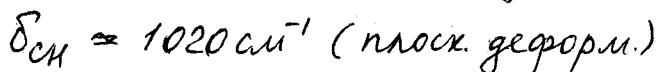
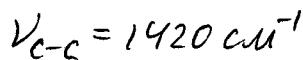
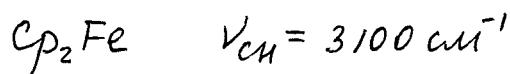
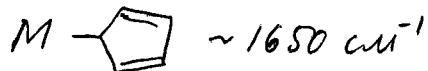
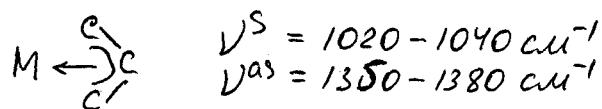
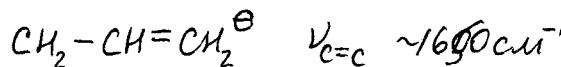
$N \equiv O^+ \quad 2200 \text{ cm}^{-1}$

$Co_2(NO)_4Cl_2 \quad 1800 \text{ cm}^{-1} \quad M \leftarrow N \equiv O$

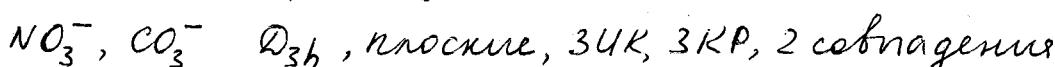
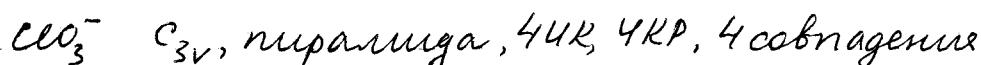
$Co(NH_3)_5NO \quad 1445 \text{ cm}^{-1} \quad M-N \equiv O$



Back-donation, нормальному пониманию существеннее.



Установл. геометрии: с помощью правил отбора



правильное
решение
иска

