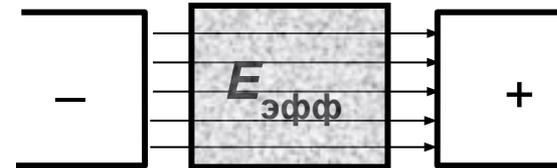
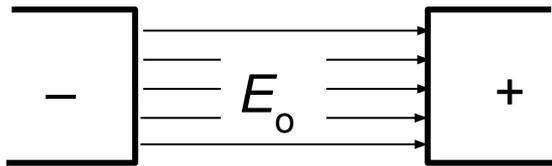


Молекулы

во внешних полях

Постоянное электрическое поле



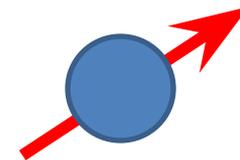
$$\vec{E}_0 \rightarrow \vec{E}_{эфф} = \vec{E}_0 - \vec{P} = \vec{E}_0 / \epsilon$$

\vec{P} — вектор поляризации или поляризованность образца вещества,

ϵ — диэлектрическая проницаемость вещества

Вектор поляризации можно представить в виде суммы вкладов дипольных моментов отдельных частиц (атомов, ионов, молекул):

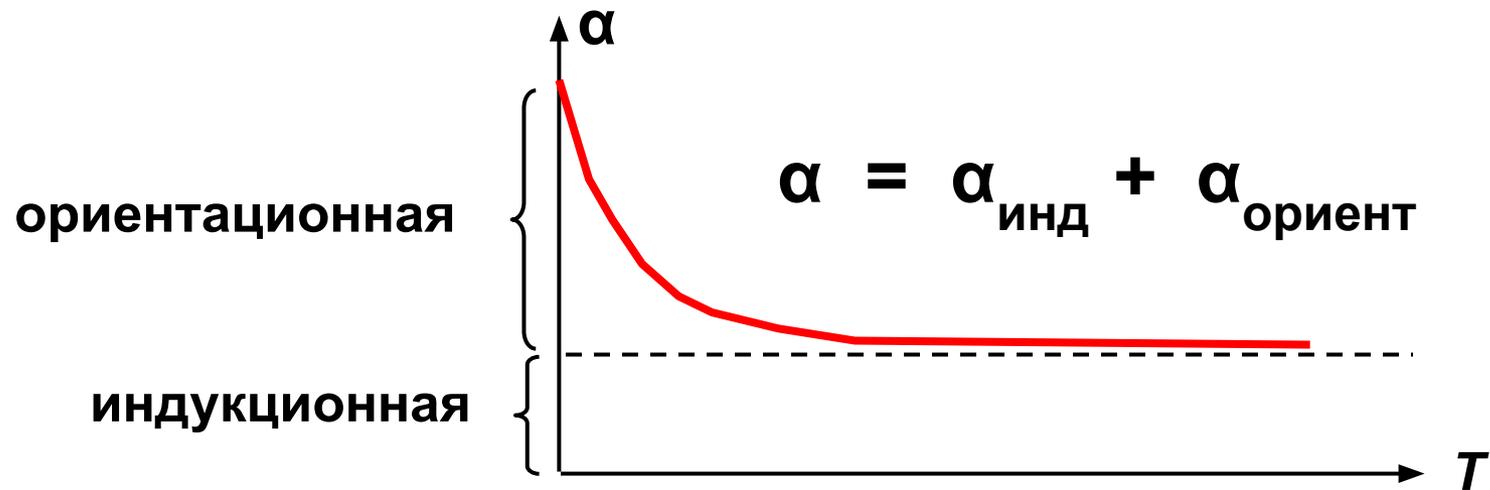
$$\vec{P} = \sum \vec{p}_i$$



$$\bar{p} = \alpha \bar{E}$$

E — напряженность электрического поля

α — «диэлектрическая восприимчивость» или «поляризуемость» частицы



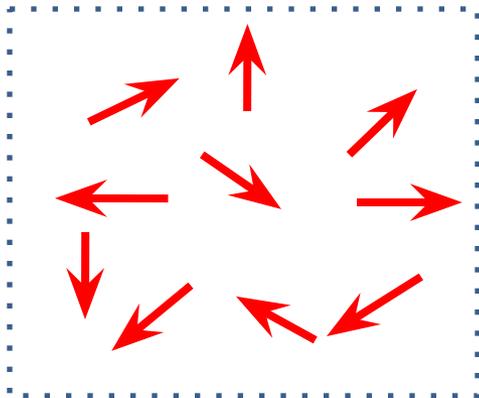
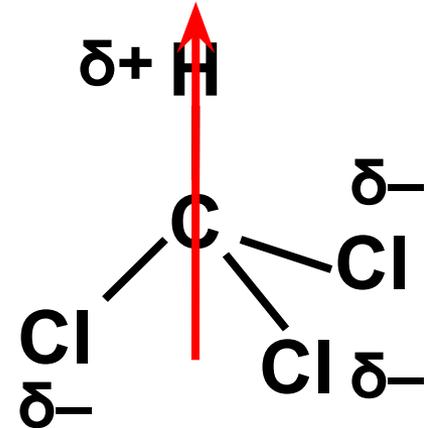
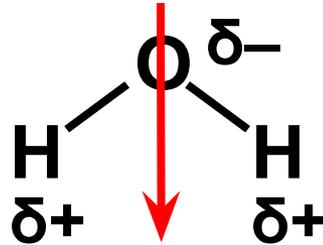
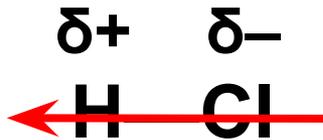
$$\bar{p} = \bar{p}_{\text{инд}} + \bar{p}_{\text{ориент}}$$

$$\bar{p}_{\text{инд}} = \alpha_{\text{инд}} \cdot \bar{E}$$

$$\bar{p}_{\text{ориент}} = \alpha_{\text{ориент}} \cdot \bar{E}$$

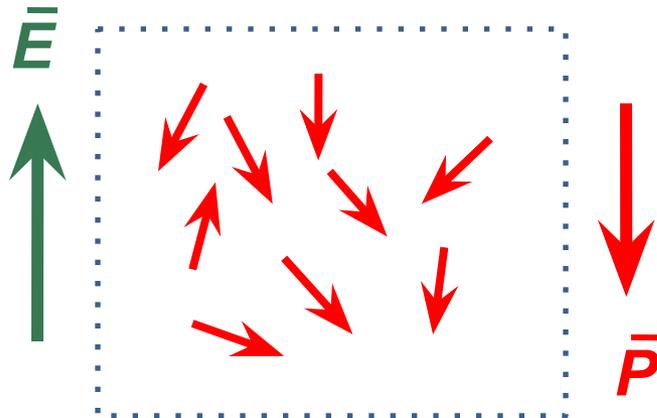
Ориентационная поляризация

Наблюдается только для молекул, обладающих постоянным дипольным моментом (полярных)



$$\bar{E} = 0$$

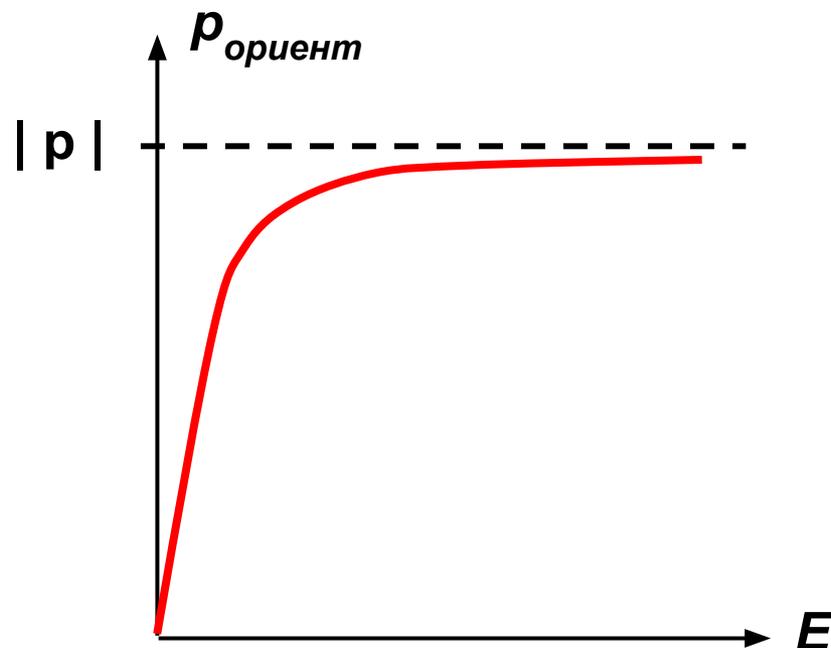
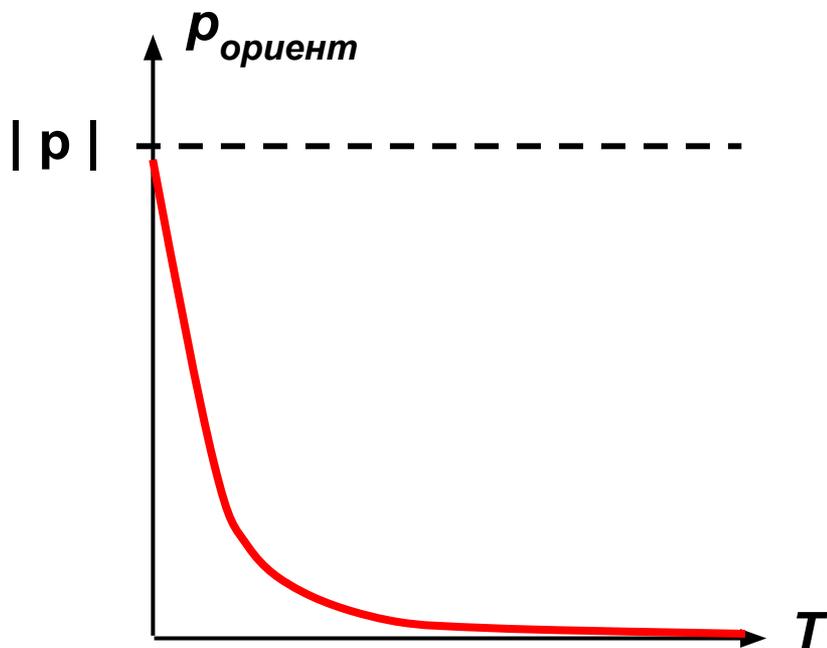
$$\bar{P} = \sum \bar{p}_i = 0$$



$$\bar{E} \neq 0$$

$$\bar{P} = \sum \bar{p}_i \neq 0$$

$$\alpha_{\text{ориент}} = \frac{|p|^2}{3kT}$$

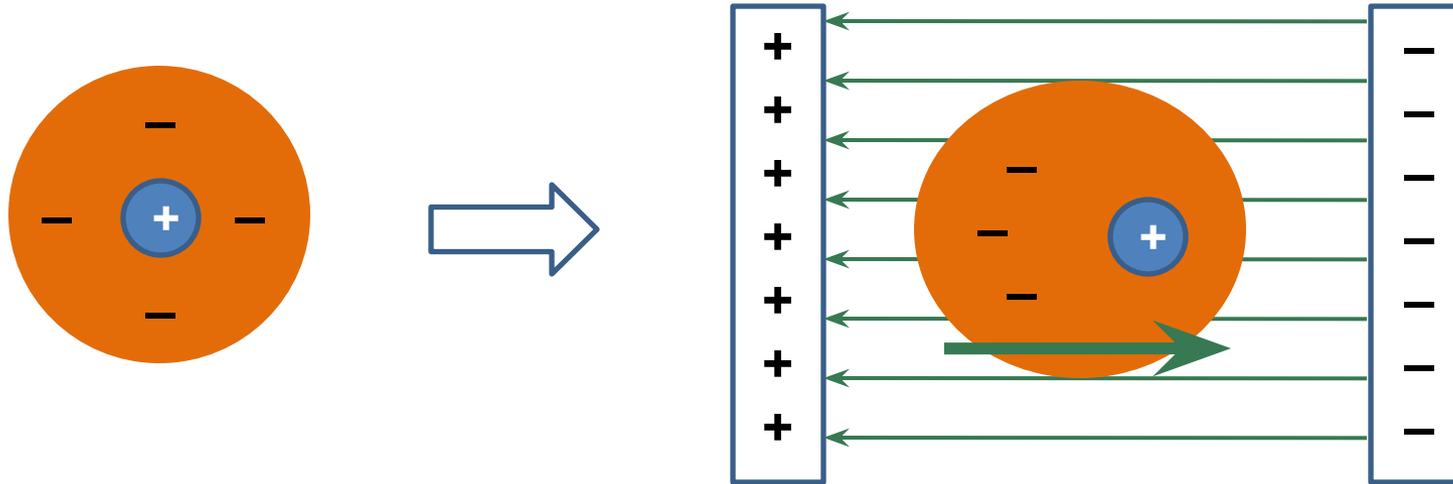


Частица	H ₂ O	NH ₃	HF	HCl	HBr	HI
ρ, D	1,84	1,48	1,91	1,03	0,79	0,39

(при $\rho = 1 D$ $\alpha_{\text{ориент}} \approx 10^{-28} \text{ м}^3$)

Индукционная поляризация

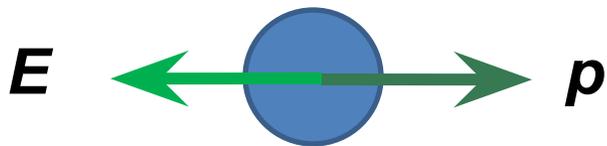
Наблюдается для любых молекул и атомов



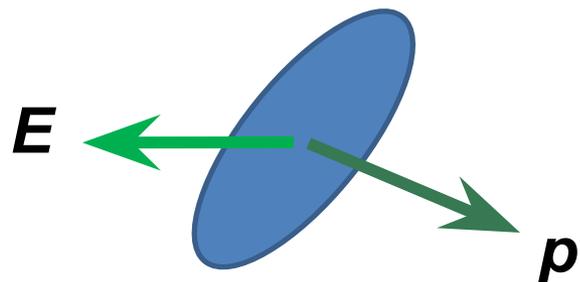
$$p_{\text{инд}} = \alpha_{\text{инд}} \cdot E$$

Частица	He	Ne	Ar	Kr	Xe
$\alpha_{\text{инд}} \times 10^{30}, \text{ м}^3$	2,3	4,7	16	25	41

АТОМ



МОЛЕКУЛА



$$p = \alpha \cdot E$$

Число



$$\begin{bmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}$$



Тензор
поляризуемости

$$\begin{bmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}$$

Переход к собственному базису

$$\begin{bmatrix} p'_x \\ p'_y \\ p'_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha'_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha'_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha'_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E'_x \\ E'_y \\ E'_z \end{bmatrix}$$

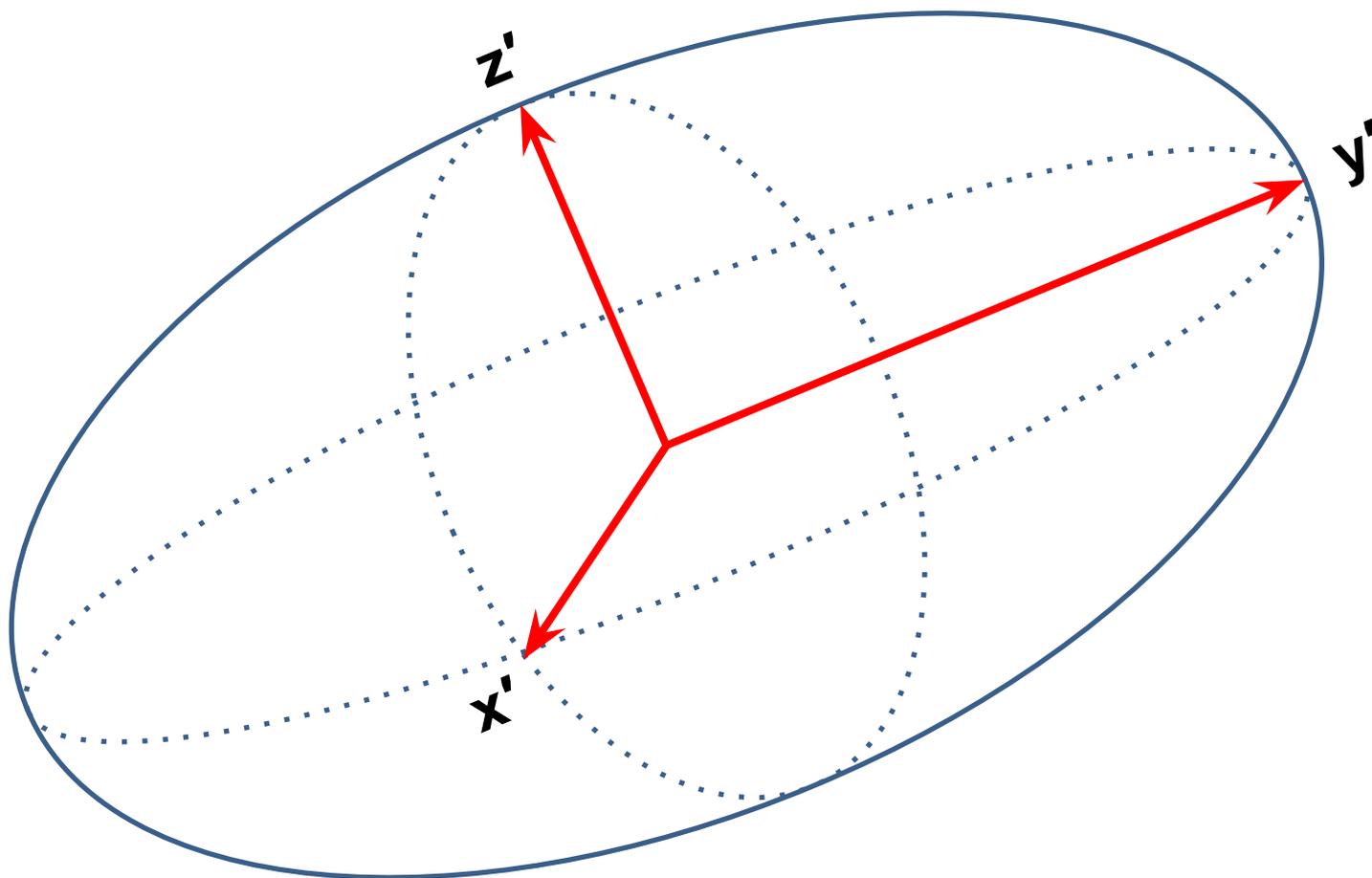
$(\alpha'_{xx} \ \alpha'_{yy} \ \alpha'_{zz})$ — главные компоненты тензора поляризуемости.

Собственные векторы тензора поляризуемости задают три главные оси (x', y', z')

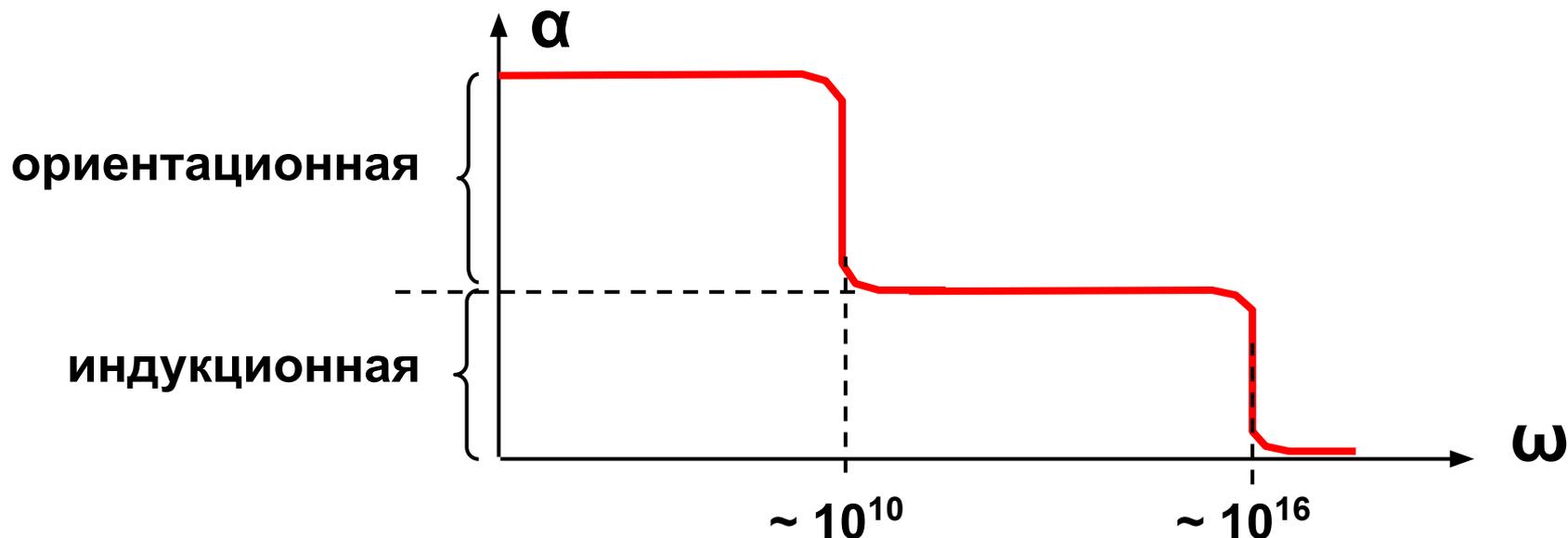
Если вектор E направлен вдоль одной из главных осей, то вектор p будет направлен противоположно вектору E

Во всех остальных случаях направления векторов E и p не совпадают

Эллипсоид поляризуемости



Влияние частоты переполюсовки поля



Уравнение Клаузиуса-Мосотти

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M_r}{\rho} = \frac{4\pi N_A \alpha}{3} = \Omega$$

Молярная рефракция

$$(\epsilon = E_o / E_{\text{эфф}})$$

Для неполярных молекул

Для полярных молекул — **уравнение Ланжевена-Дебая**

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M_r}{\rho} = \frac{4\pi N_A}{3} \left[\alpha + \frac{|p|^2}{3kT} \right]$$

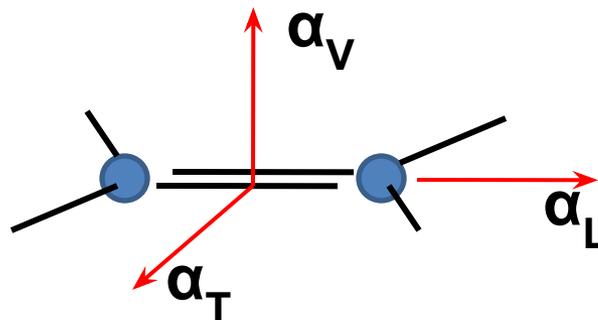
Уравнение Лоренца-Лоренца:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M_r}{\rho} = \frac{4\pi N_A \alpha}{3}$$

Используется в оптике (переменное поле высокой частоты)

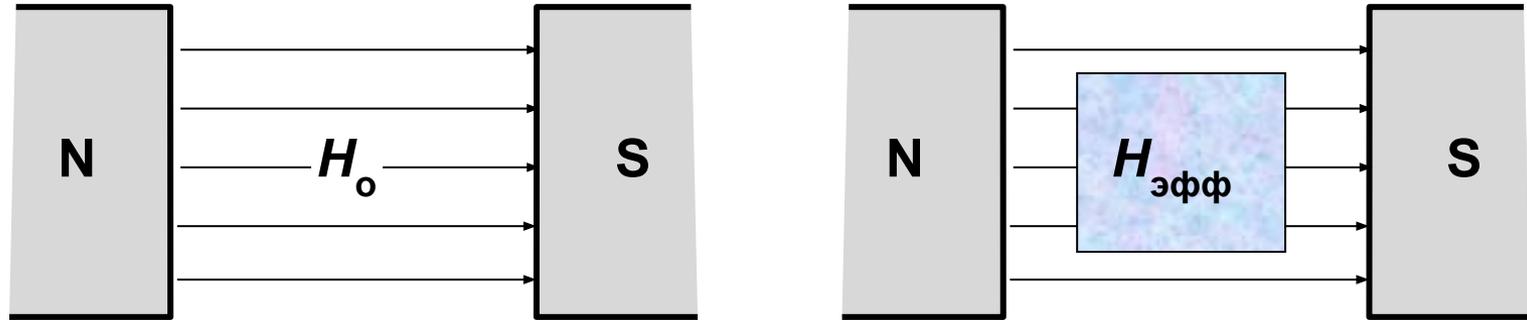
РЕФРАКТОМЕТРИЯ

Поляризуемости химических связей



Связь	Соединение	α_L	α_T	α_V
C—H	Алканы	0,72	0,72	0,72
C—C	Алканы	1,10	0,30	0,30
C—C _{ар}	Алкилбензолы	1,37-1,46	0,27-0,41	0,27-0,41
C _{ар} —C _{ар}	Бензол	2,49	0,23	0,66
C—Cl	Хлористый метил	4,07	2,18	2,18
C _{ар} —Cl	Хлорбензол	4,68	2,15	1,65

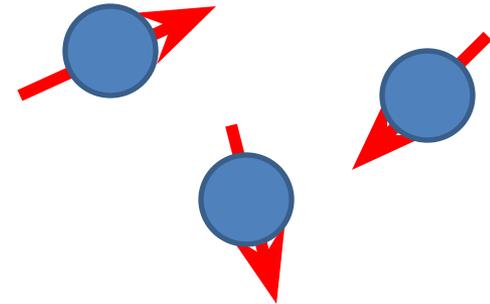
Постоянное магнитное поле



$$H_0 \rightarrow H_{\text{эфф}} = H_0 + I$$

I — «**намагниченность**» образца вещества, которую можно представить в виде суммы вкладов отдельных частиц (атомов, ионов, молекул):

$$I = \sum \mu_i$$



НАМАГНИЧЕННОСТЬ



ДИА-магнетизм

вектор I направлен
против внешнего поля

$$H_{\text{эфф}} < H_0$$

**аналог индукционной
поляризации**

(изменение характера
движения электронов в
соответствии с законом
Ленца)



ПАРА-магнетизм

вектор I направлен
по внешнему полю

$$H_{\text{эфф}} > H_0$$

**аналог
ориентационной
поляризации**

(ориентация собственных
магнитных моментов
частиц «по полю»)

$$\mu_{\text{диа}} = \chi_{\text{диа}} \cdot H_{\text{эфф}}$$

$$\mu_{\text{пара}} = \chi_{\text{пара}} \cdot H_{\text{эфф}}$$

$\chi_{\text{диа}}$ — диамагнитная восприимчивость

$\chi_{\text{пара}}$ — парамагнитная восприимчивость

Вещество	He	Ar	Ag	Bi	H ₂ O	CO ₂	AgCl
$\chi_{\text{диа}} (\times 10^6)$	-2,0	-19	-21	-284	-13	-21	-49

Вещество	Li	Ca	Ti	Pu	MnCl ₂	EuCl ₃	CoCl ₃
$\chi_{\text{пара}} (\times 10^6)$	25	44	160	627	14350	26500	121660

Парамагнитная (ориентационная) восприимчивость зависит от температуры:

$$\chi_{\text{пара}} = |\mu|^2 / 3kT$$

ПОЛЯРИЗАЦИЯ



НАМАГНИЧИВАНИЕ



**индукционная
поляризуемость**

**ориентационная
поляризуемость**

**диамагнитная
восприимчивость**

**парамагнитная
восприимчивость**

**электронная
структура атомов,
ионов, молекул,
кристаллов,
межэлектронные
взаимодействия,
геометрия и
симметрия
молекул**

**дипольные
моменты,
частичные
электрические
заряды атомов,
полярность
связей,
конформации**

**электронная
структура атомов,
ионов, молекул,
кристаллов,
межэлектронные
взаимодействия,
геометрия и
симметрия
молекул**

**магнитные
моменты атомов,
ионов и молекул,
распределение
электронной
плотности,
конформации**

Переменные электромагнитные поля (электромагнитное излучение)



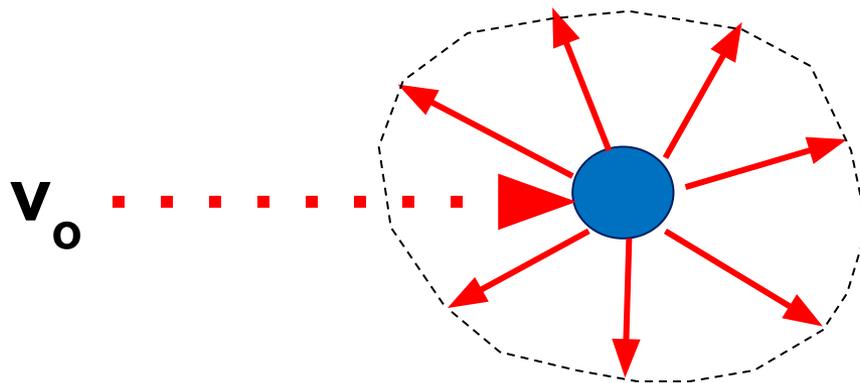
**НЕРЕЗОНАНСНЫЕ
взаимодействия**



**РЕЗОНАНСНЫЕ
взаимодействия**

Нерезонансные взаимодействия

Рассеяние ЭМ-излучения (света)



$$V_{\text{расс.}} = V_0$$

Упругое
(Рэлеевское)
рассеяние

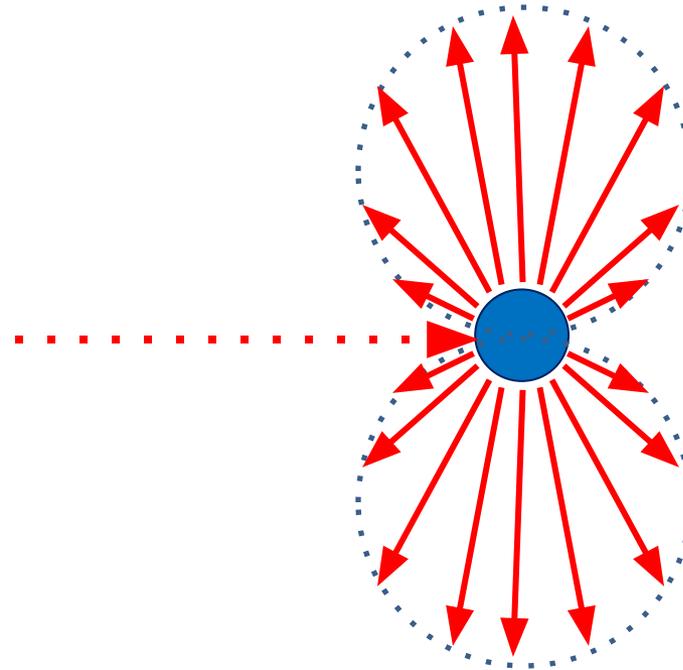
Зависимость интенсивности рассеянного излучения от его направления:

$$I = f(\theta, \phi)$$

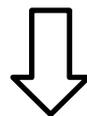
Индикатриса
рассеяния

Сферическая частица
(атом, ион)

$$I_{\theta} = I_0 \cdot k \cdot \frac{\alpha^2}{\lambda^4} \cdot \sin^2$$



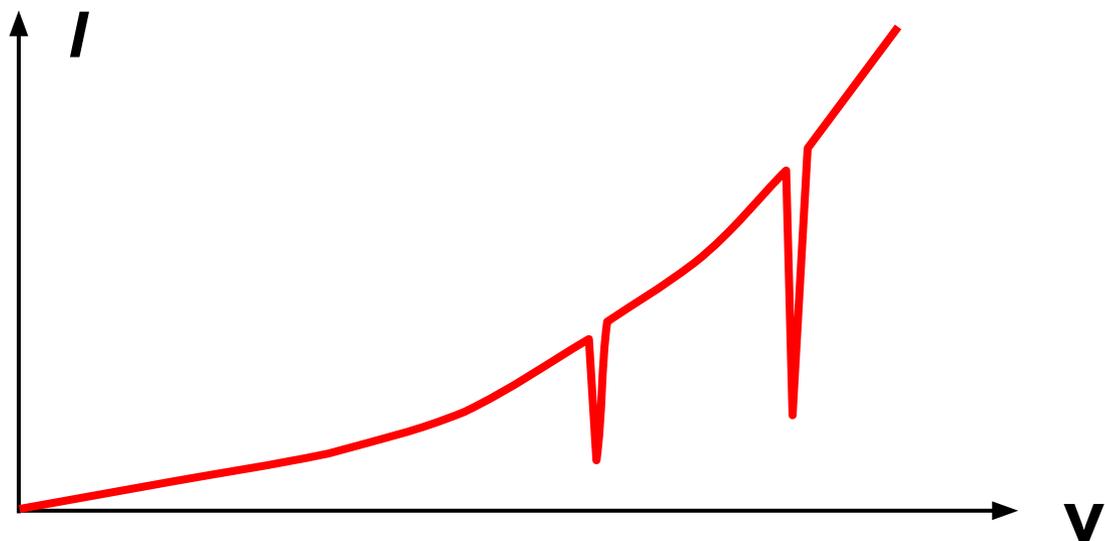
**Вид индикатрисы зависит от формы
рассеивающих частиц**



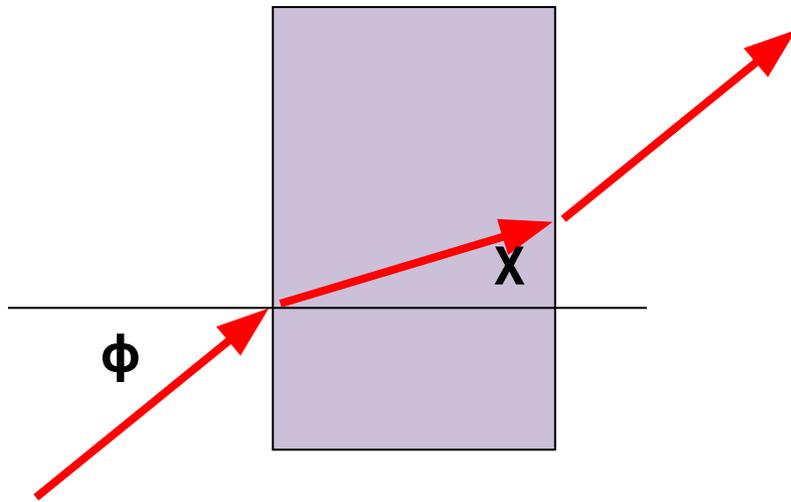
Метод СВЕТОРАССЕЯНИЯ

(определение формы макромолекул и
коллоидных частиц)

**Влияние
частоты
света**



Преломление ЭМ-излучения (света)



$$n = \sin \phi / \sin \chi$$

Показатель преломления

Уравнение Лоренца-Лоренца:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M_r}{\rho} = \frac{4\pi N_A \alpha}{3} = \Omega$$

Молярная рефракция

(может быть вычислена как сумма атомных и связевых инкрементов)

Атомные рефракции (D-линия натрия)

Атом	Ω , мл/моль		Атом	Ω , мл/моль
Углерод	2,418		Азот	
Водород	1,100		в имидах $>C=NH$	3,778
Кислород			в нитрилах $-C\equiv N$	3,118
R-OH	1,525		Сера	
R-O-R	1,643		R-SH	7,81
$>C=O$	2,211		R-S-R	8,00
Азот в аминах			R-S-S-R	7,92
первичных RNH_2	2,322		Хлор	5,967
вторичных R_2NH	2,502		Бром	8,865
третичных R_3N	2,840		Иод	13,900

Связевые рефракции (D-линия натрия)

СВЯЗЬ	Ω , мл/моль	СВЯЗЬ	Ω , мл/моль
C–H	1,676	C=O	3,32
C–C	1,296	C–N	1,57
C=C	4,17	C=N	3,76
RC≡CH	5,82	C≡N	4,82
RC≡CR	6,26	O–H	1,66
C=C (ароматич.)	2,688	S–H	4,80
C–Cl	6,51	S–S	8,11
C–Br	9,39	N–H	1,76
C–I	14,61	N–O	1,95
C–O (эфирь)	1,54	N=O	4,00

Вращение плоскости поляризации света

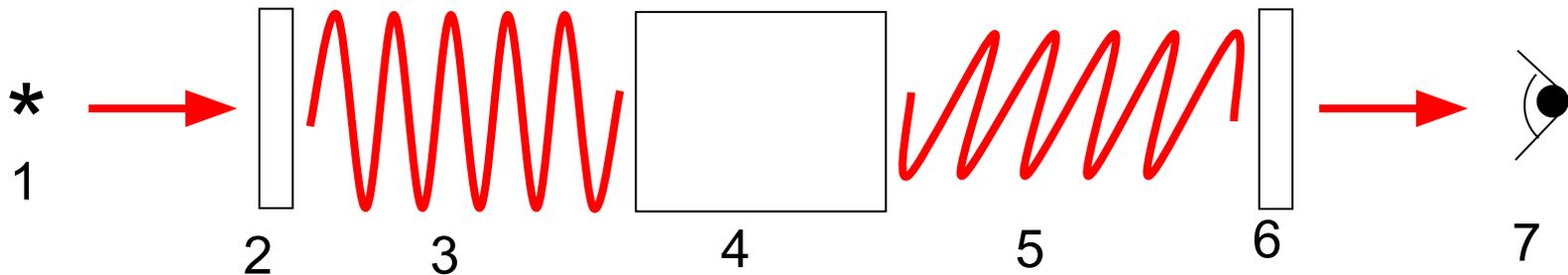
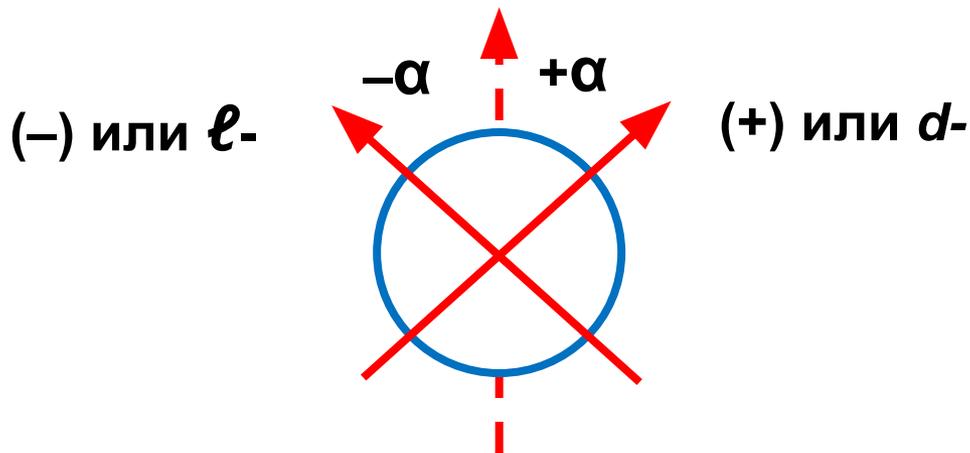


Схема поляриметрической установки

1 — источник света, 2 — поляризатор, 3 — свет, поляризованный в вертикальной плоскости, 4 — кювета с раствором вещества, 5 — свет, поляризованный в наклонной плоскости, 6 — анализатор (поляриметр).



$$[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\alpha \cdot 100}{\ell \cdot C}$$

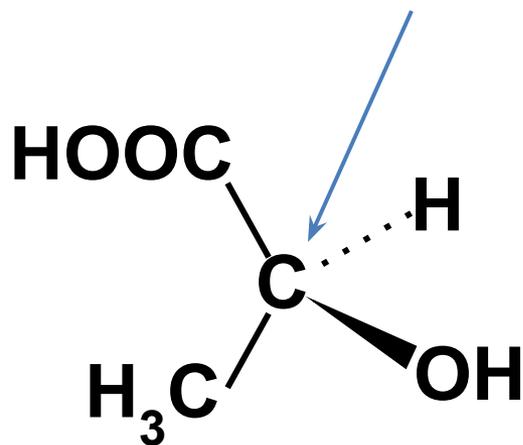
Удельное вращение

Хиральные молекулы

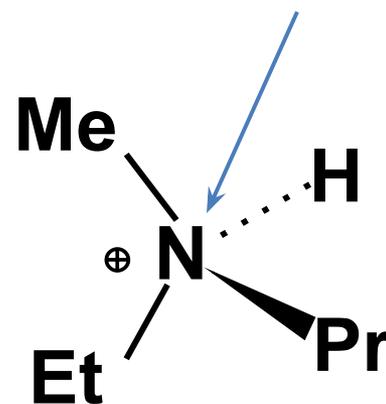
(не совместимы со своим зеркальным отражением)

Хиральный центр

асимметрический
атом



асимметрический
атом



Хиральные молекулы

(не совместимы со своим зеркальным отражением)

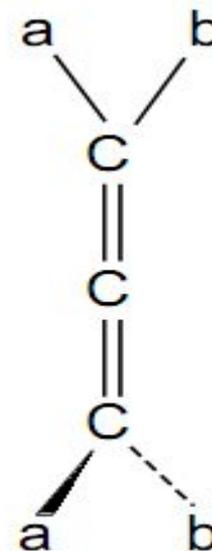
Хиральная ось



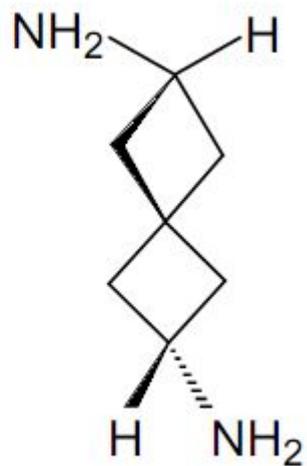
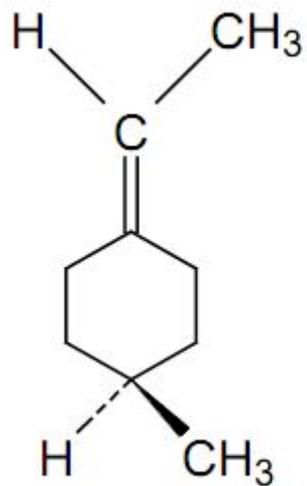
хиральный центр



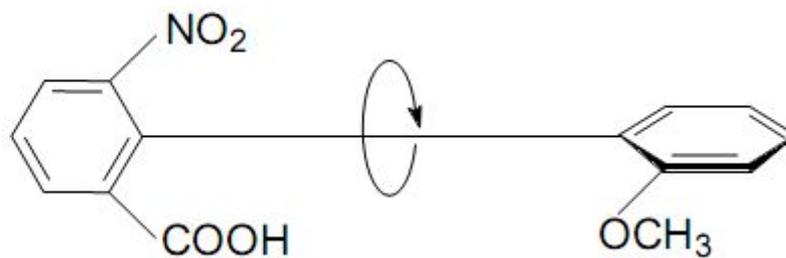
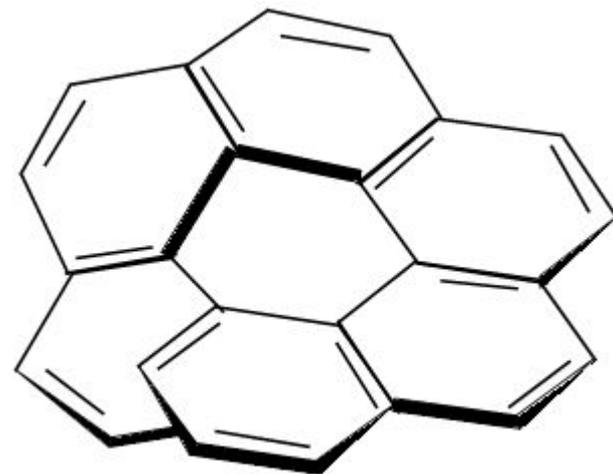
хиральная ось

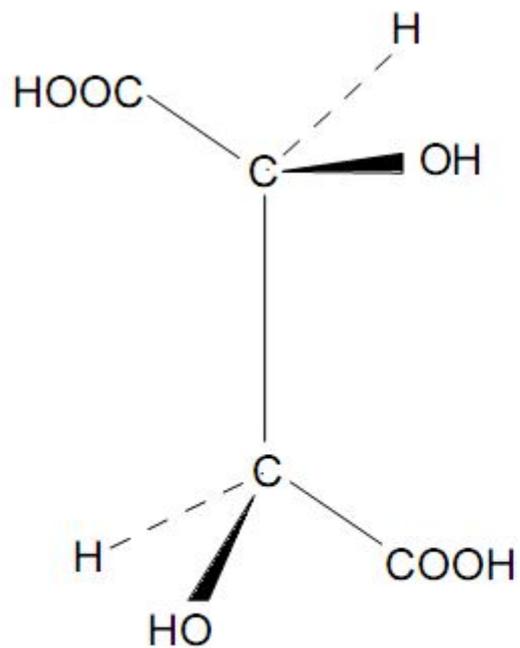


аллен

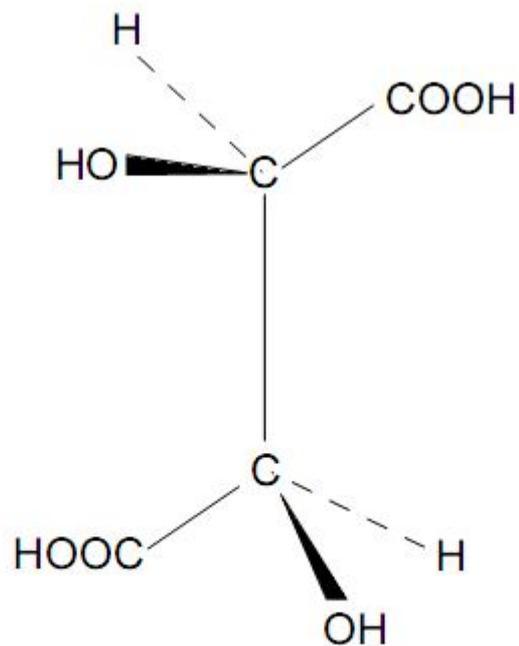


**Хиральная
плоскость**

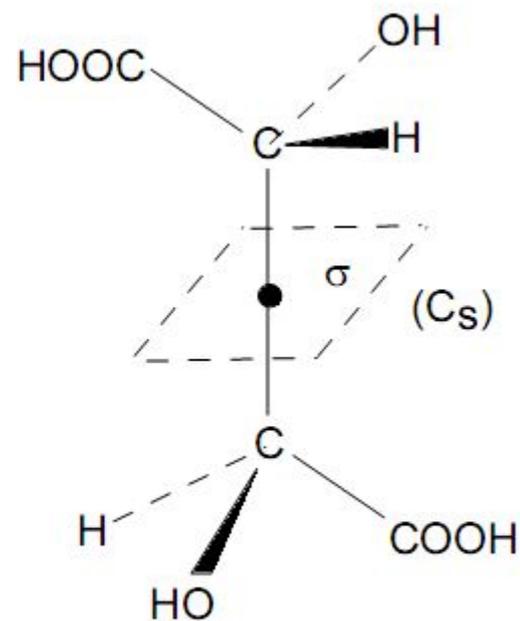




(S,S) - Винная кислота



(R,R) - Винная кислота



(R,S) - Винная кислота

Оптически активны

**Оптически
не активна**

Эффект Фарадея

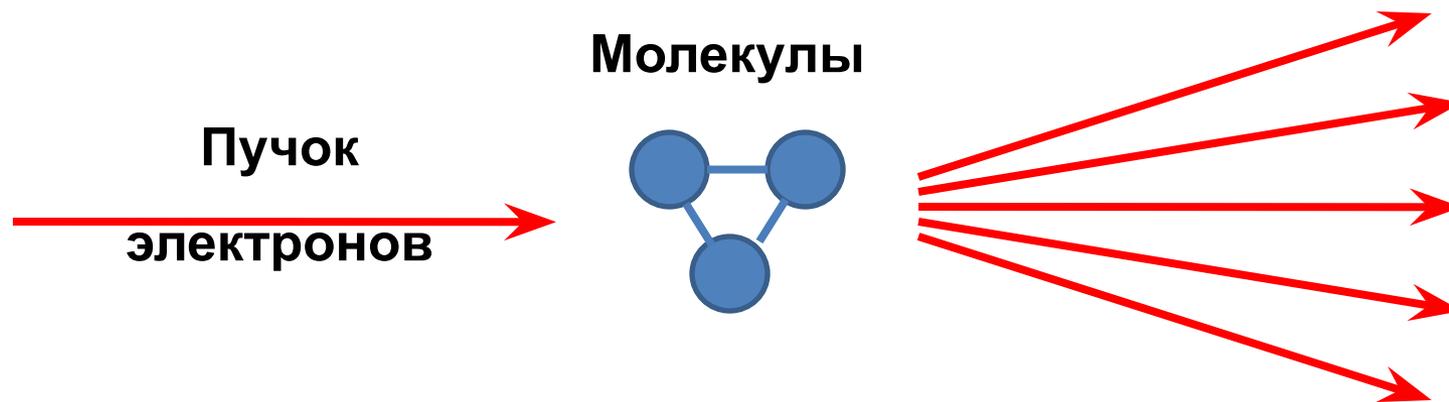
Оптически неактивные молекулы становятся активными при наложении внешнего магнитного поля

Дисперсия оптического вращения (ДОВ)

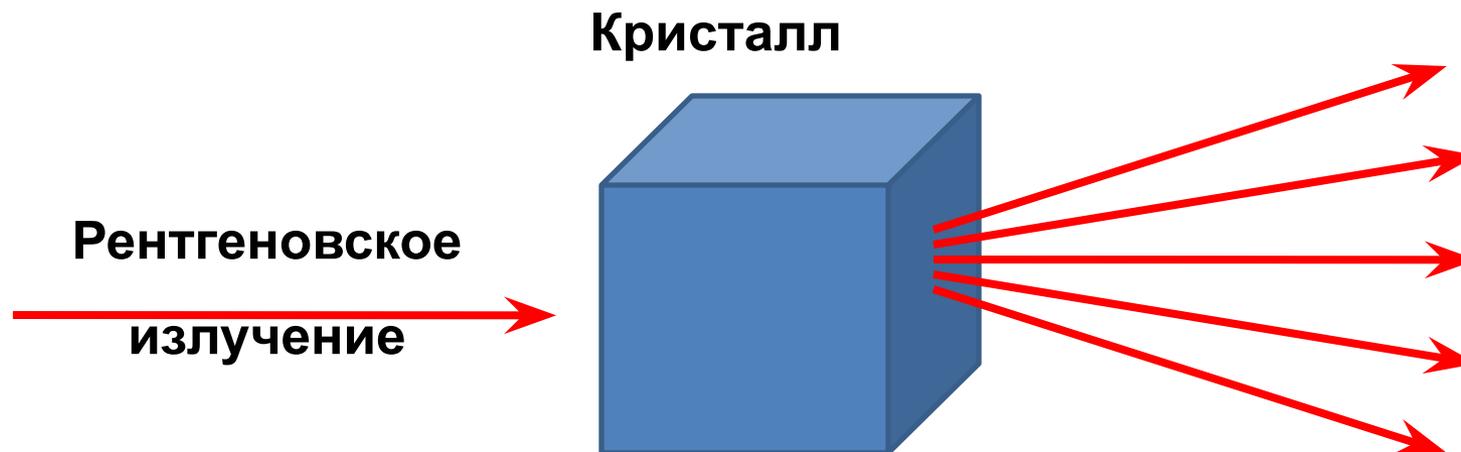


Другие дифракционные методы

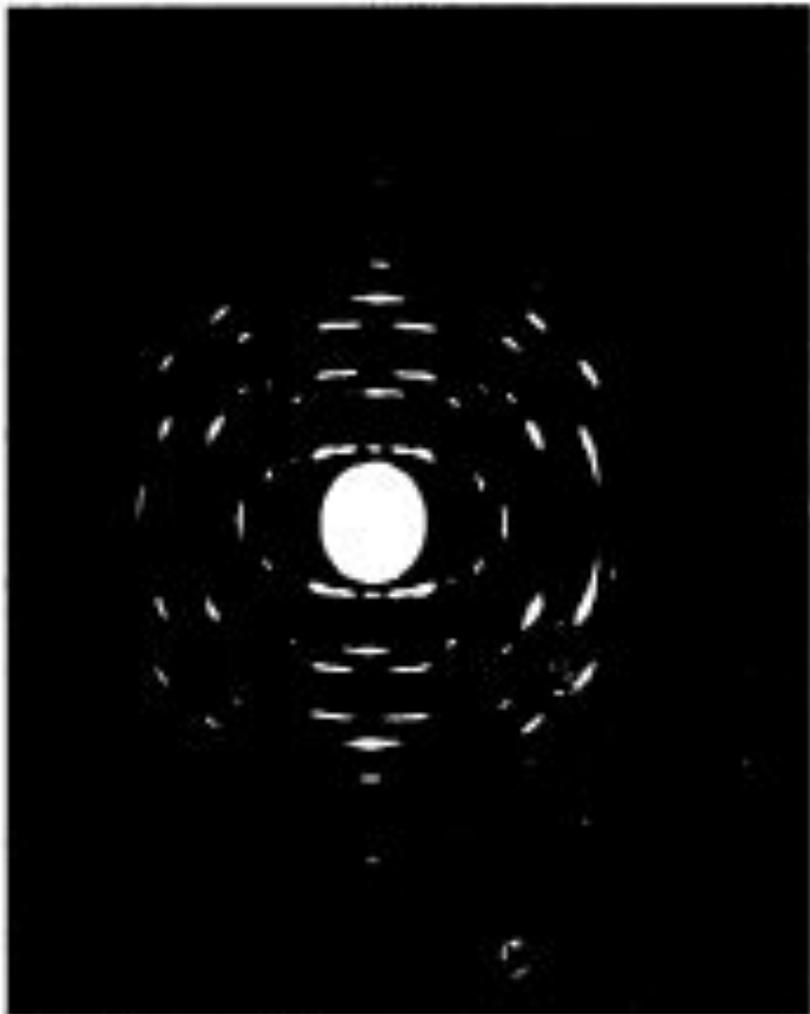
Электроннография



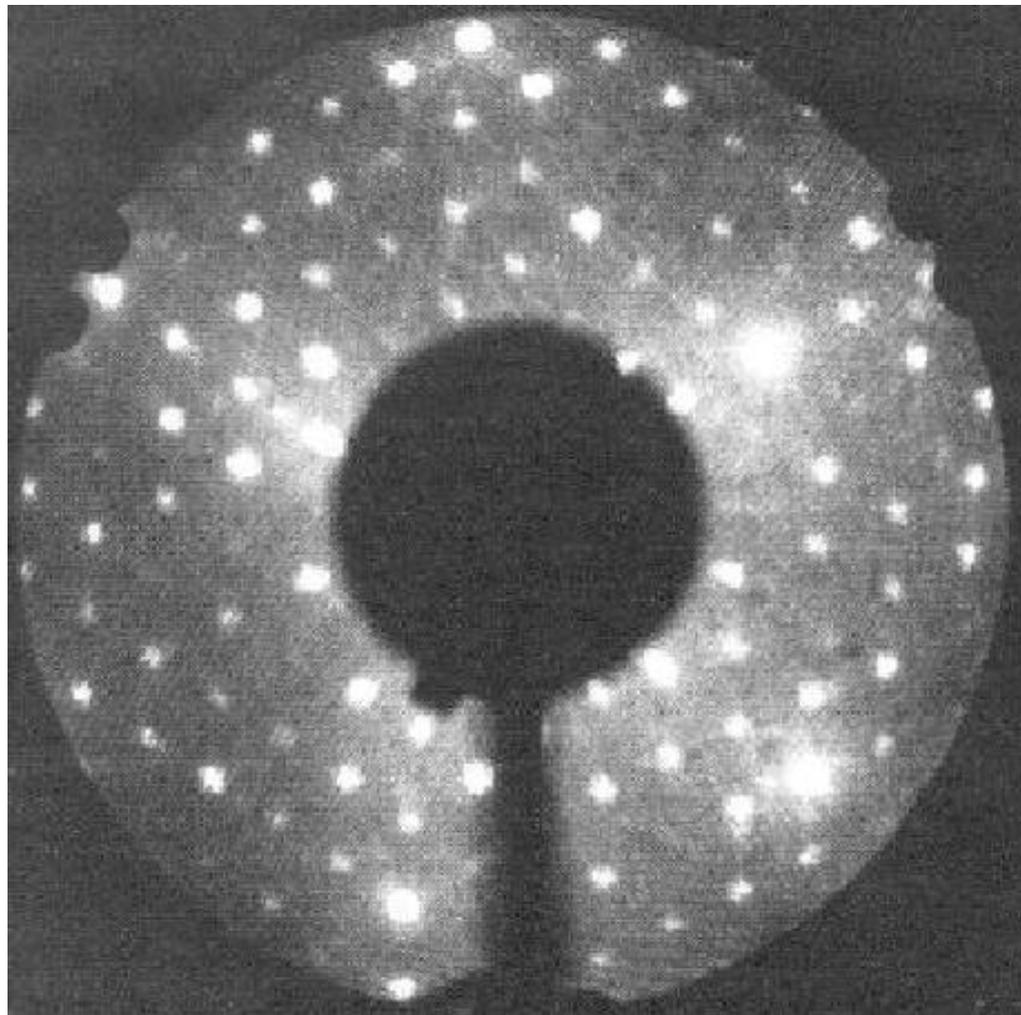
Рентгеноструктурный анализ (РСА)



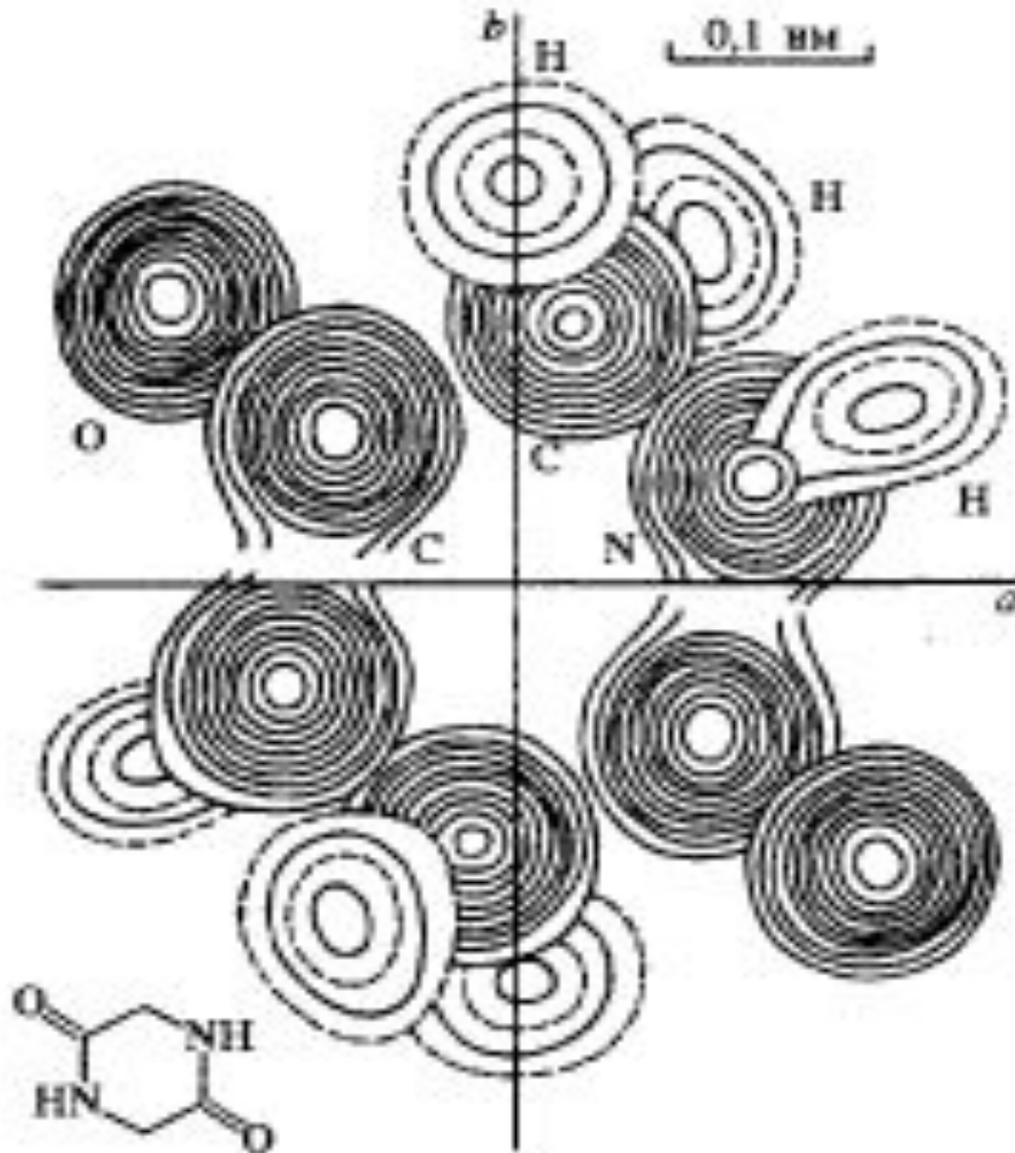
Дифракционная картина



Электроннограмма

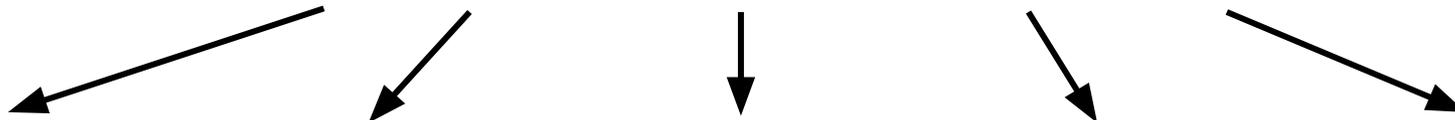


Рентгенограмма



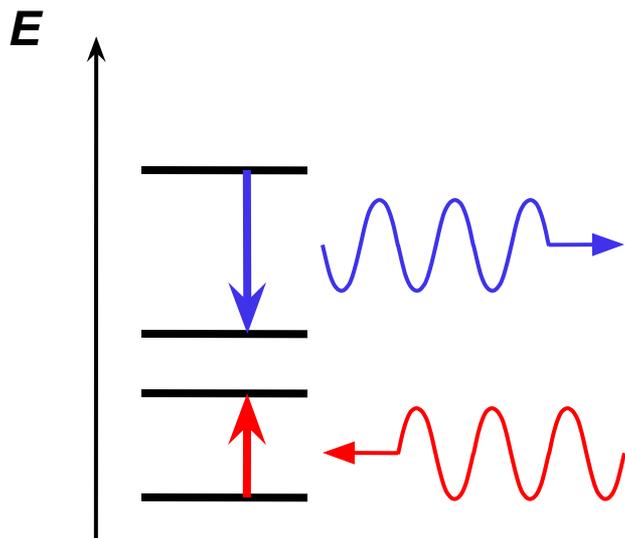
Структура 2,5-дикетопиперазина

ДИФРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ



Рентгено-структурный анализ	Электронно-графия	Рефракто-метрия	Спектро-поляри-метрия	Свето-рассеяние
межъядерные расстояния, тип и параметры кристаллической решетки, длины связей и валентные углы симметрия	межъядерные расстояния, длины связей и валентные углы, размеры, геометрия и симметрия молекул	атомный состав, функциональные группы, структурные фрагменты, цепь химического действия	оптическая активность, конфигурация и конформация молекул	геометрическая форма и размеры макромолекул

Резонансные взаимодействия



Условие резонанса

$$\Delta E = h\nu$$

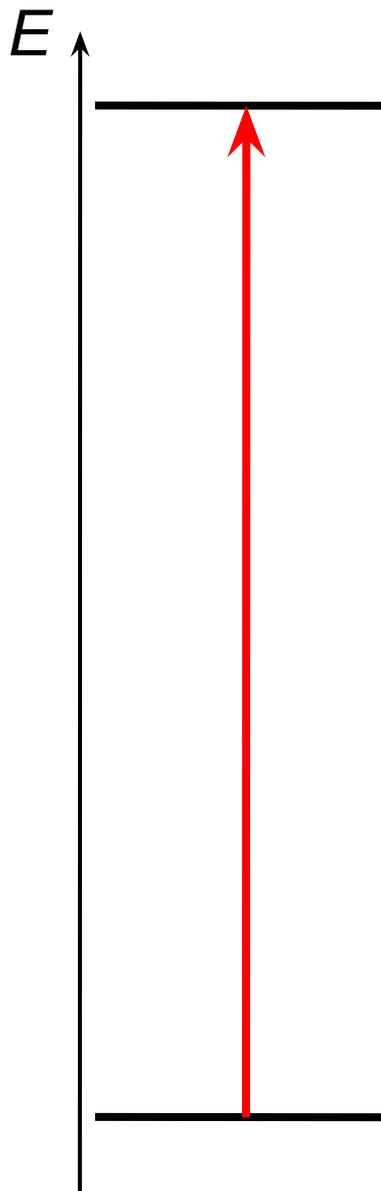
**НЕРЕЗОНАНСНОЕ
взаимодействие**

Молекула под влиянием внешнего поля деформируется, но при выключении поля возвращается в исходное стационарное состояние.

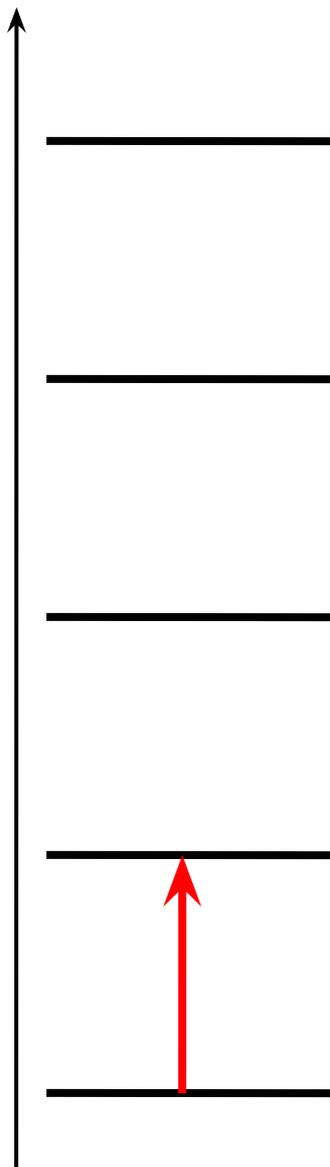
**РЕЗОНАНСНОЕ
взаимодействие**

Молекула под влиянием периодического возмущения переходит в другое стационарное состояние.

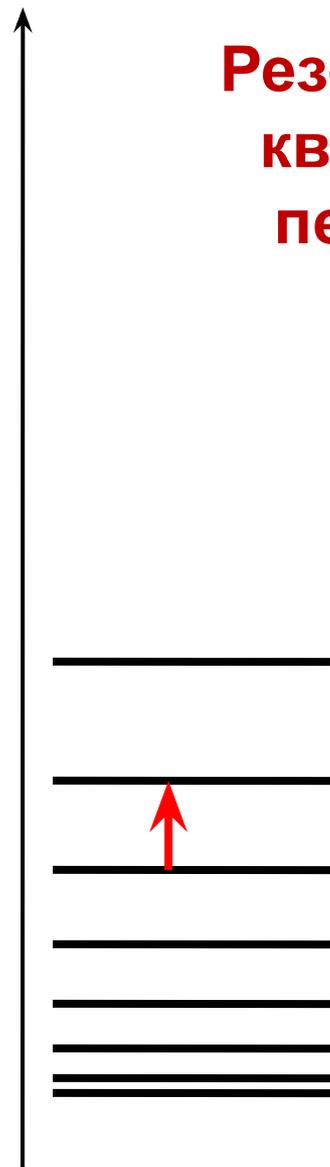
При выключении излучения молекула не возвращается в исходное состояние.



Электронные



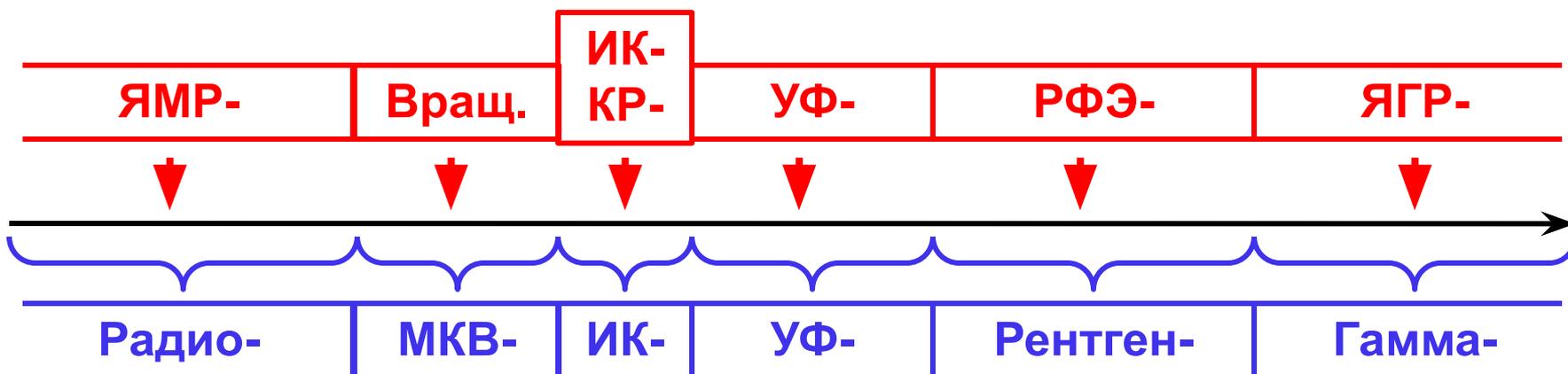
Колебательные



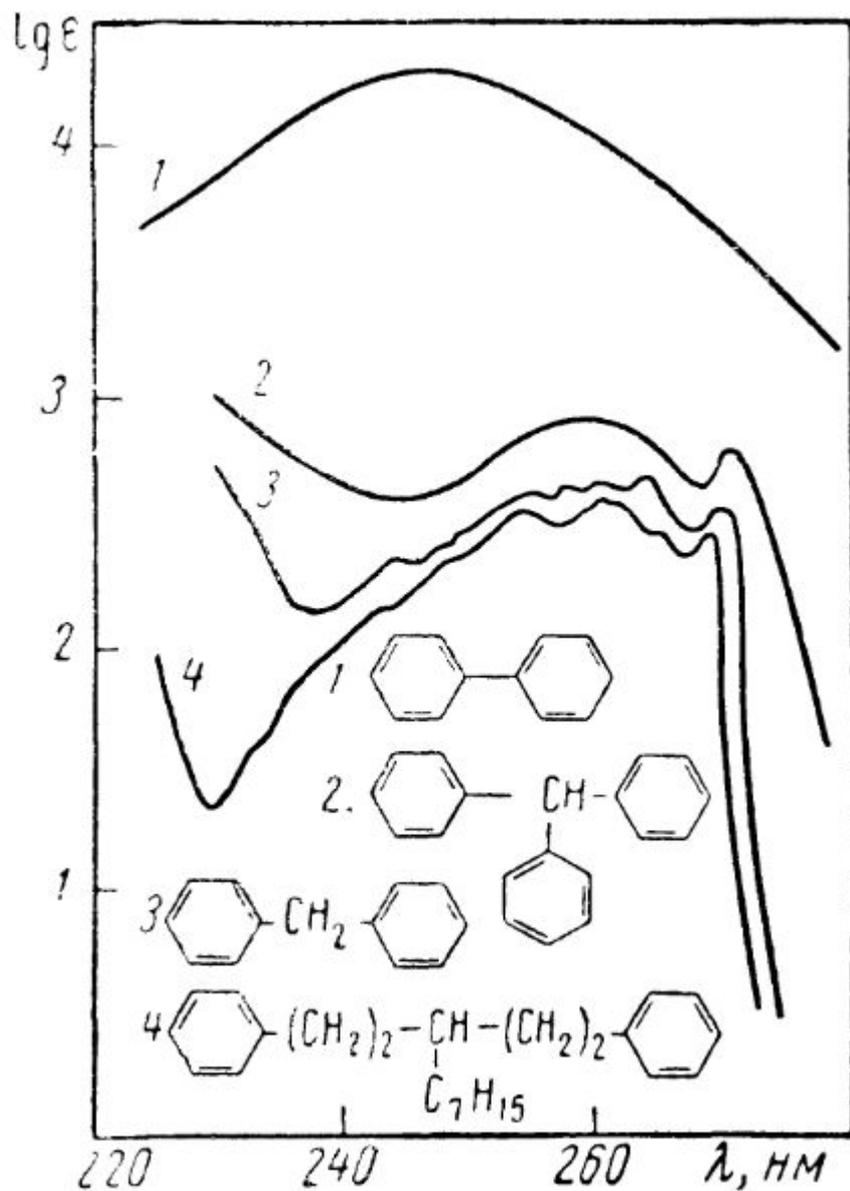
Вращательные

**Резонансные
квантовые
переходы**

Тип перехода	ΔE , эВ	$\lambda_{рез}$, м	$\nu_{рез}$, Гц	Область спектра
Внутриядерные	$> 10^6$	$< 10^{-12}$	$> 10^{20}$	Гамма-
Электронные	0,1 – 1	$10^{-7} - 10^{-6}$	$10^{15} - 10^{16}$	УФ-, видимая
Колебательные	0,01 – 0,1	$10^{-6} - 10^{-5}$	$10^{14} - 10^{15}$	ИК-
Вращательные	$10^{-4} - 10^{-2}$	$10^{-5} - 10^{-3}$	$10^{12} - 10^{14}$	МКВ-
Спиновые	$10^{-9} - 10^{-7}$	0,3 – 30	$10^7 - 10^9$	Радио-



УФ-спектры



$\lambda_{\text{макс}}$ — положение
максимума полосы
поглощения

ϵ — коэффициент
поглощения

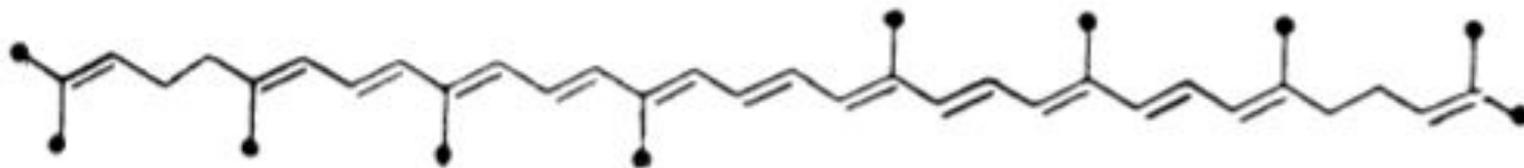
1 — дифенил

2 — трифенилметан

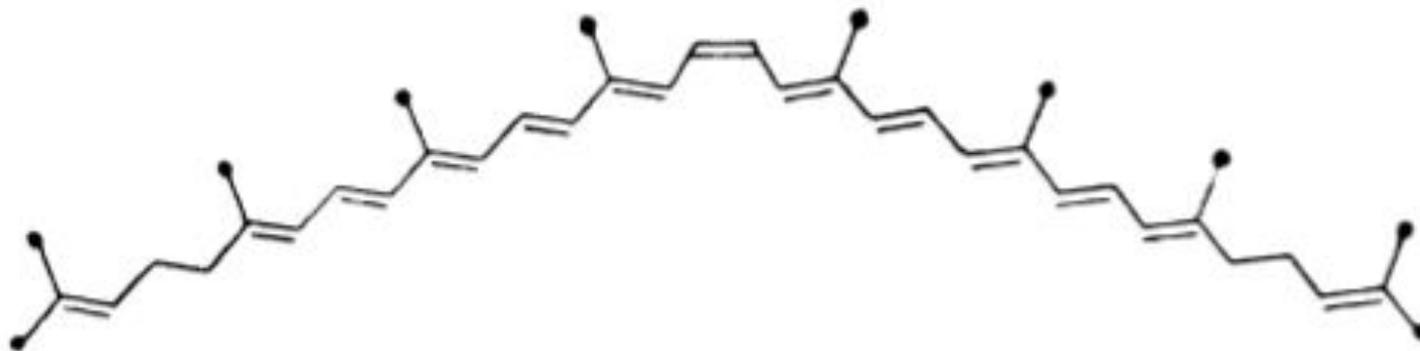
3 — дифенилметан

4 — 3-гептил-1,5-дифенил-
пентан

$\lambda_{\text{макс}} = 504 \text{ нм} (\epsilon = 170000)$ и $\lambda_{\text{макс}} = 470 \text{ нм} (\epsilon = 186000)$



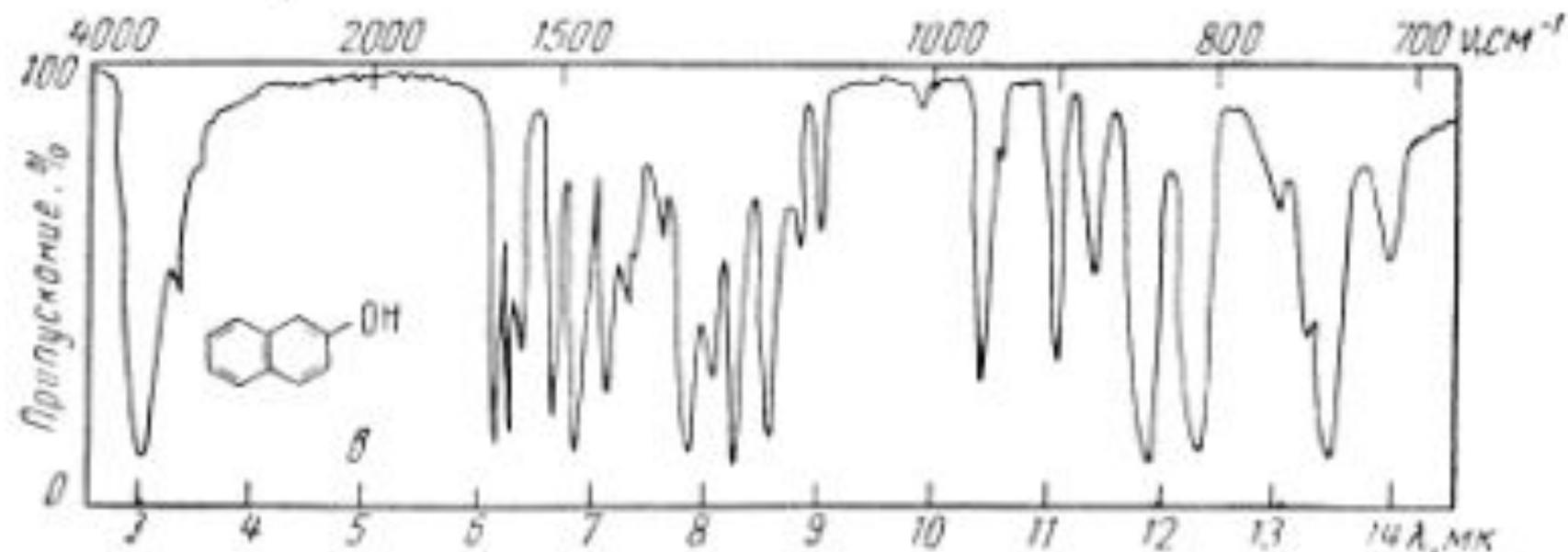
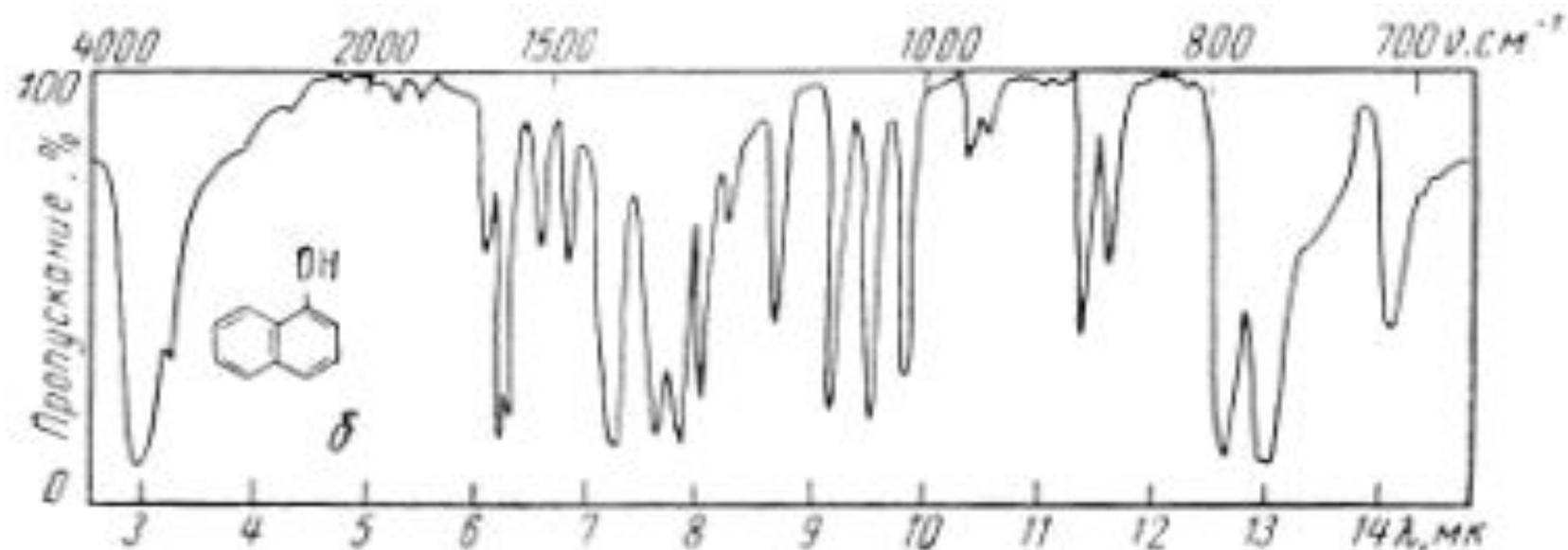
транс-ликопин



НЕОЛИКОПИН

$\lambda_{\text{макс}} = 500 \text{ нм} (\epsilon = 100000)$ и $\lambda_{\text{макс}} = 470 \text{ нм} (\epsilon = 122000)$

ИК-спектры



Влияние строения молекулы на ИК-спектр

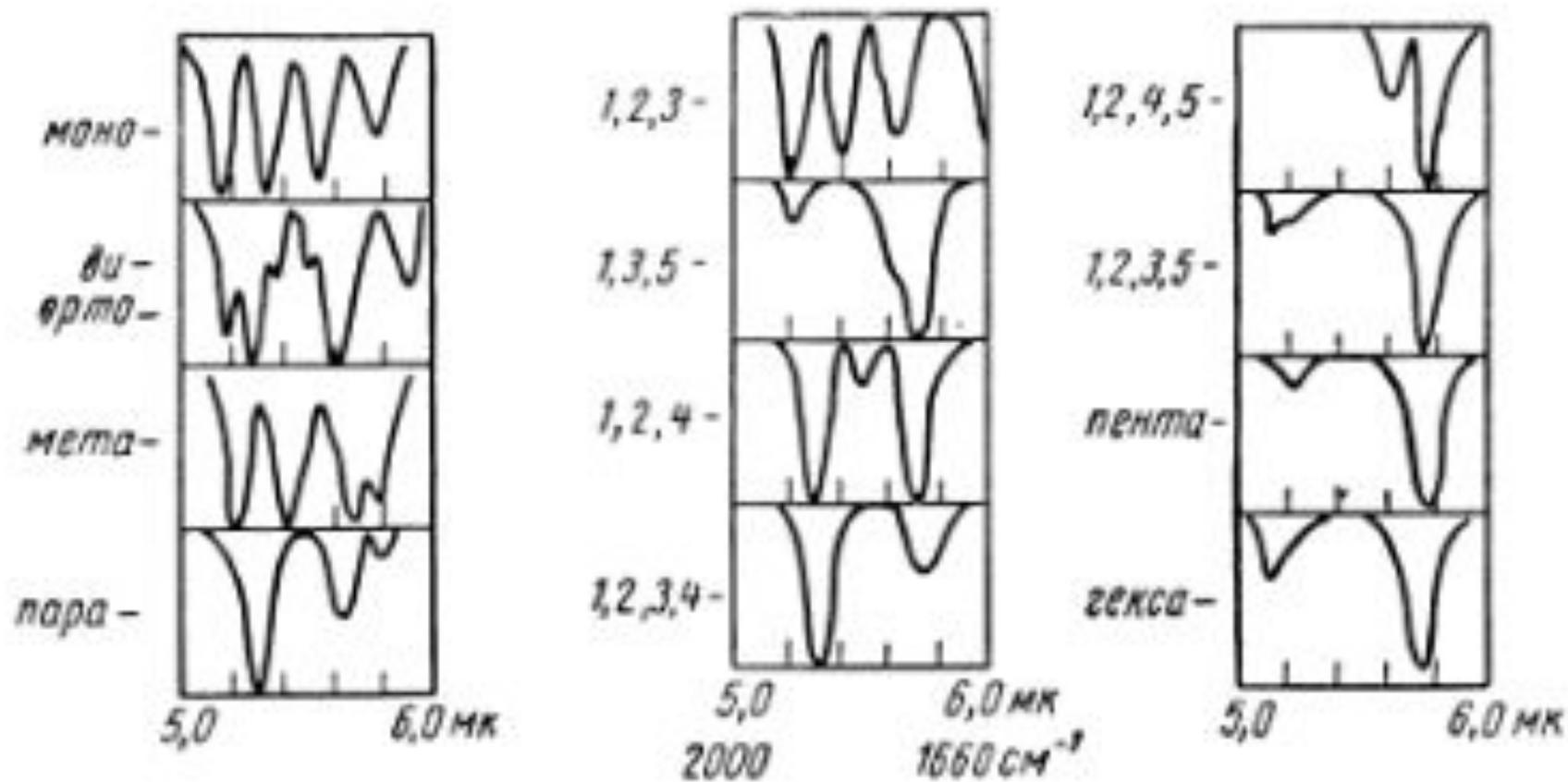
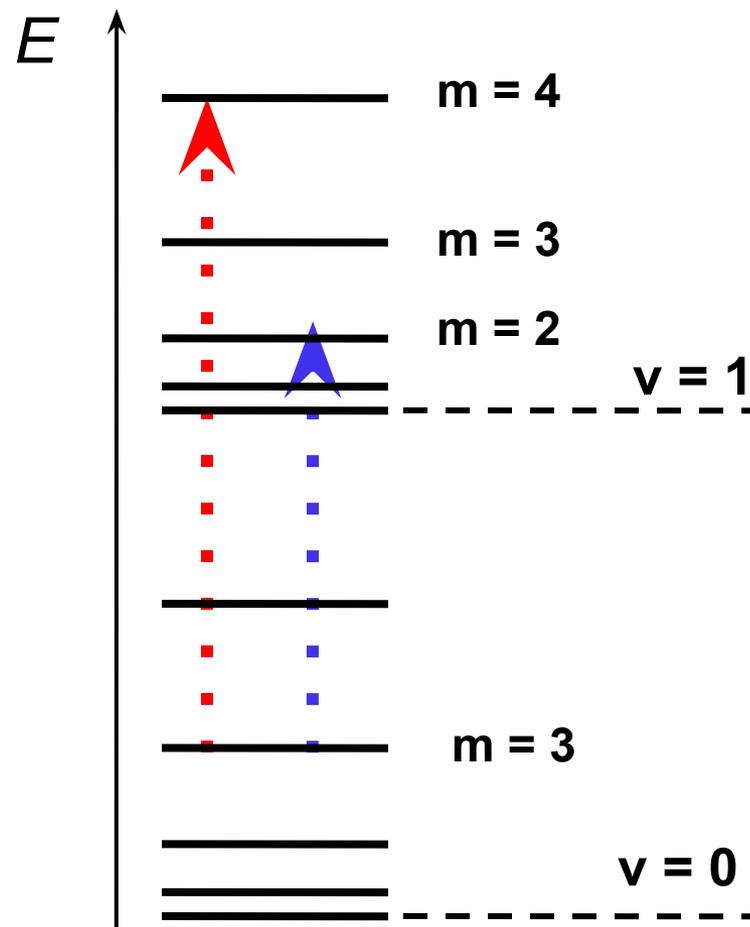
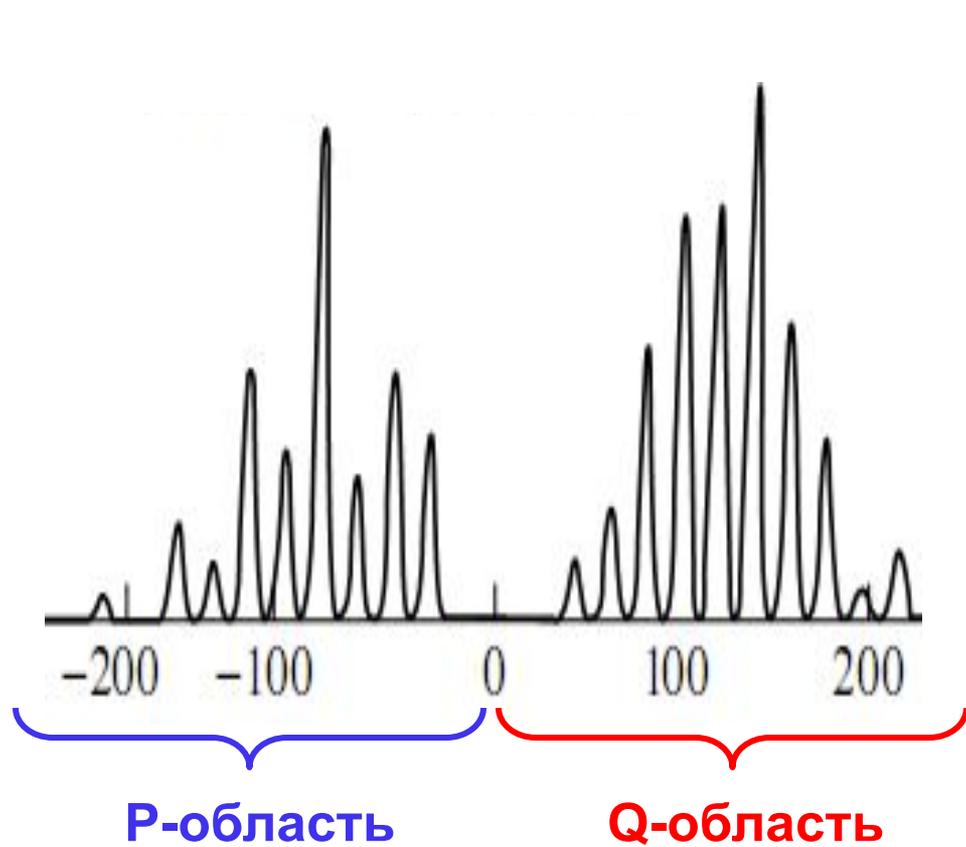
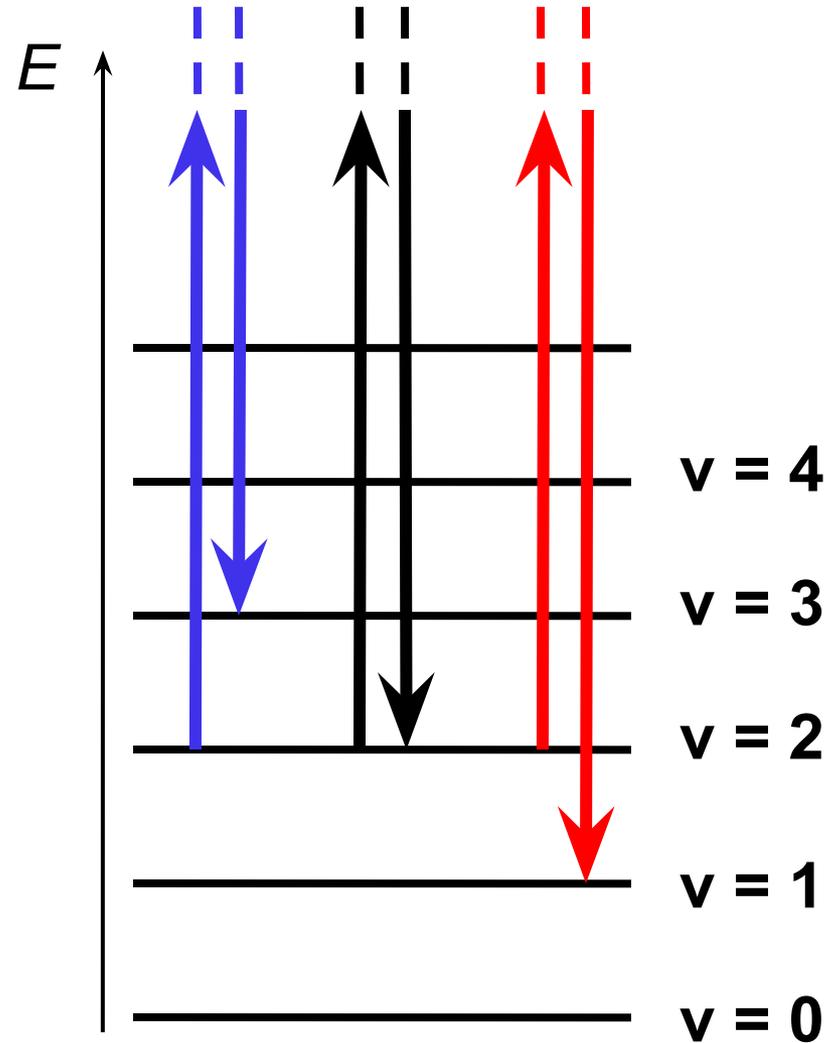
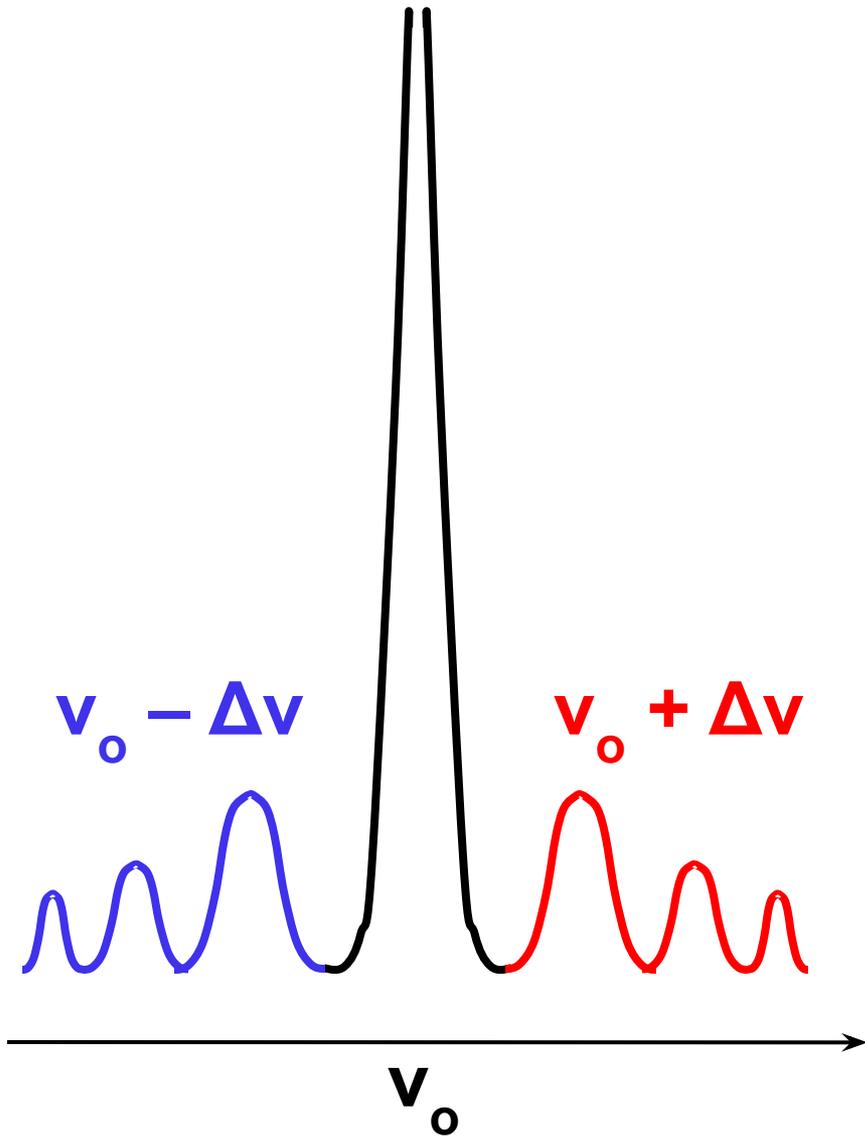


Рис. 1.17. Поглощение замещенных бензолов в области $2000\text{—}1660 \text{ см}^{-1}$

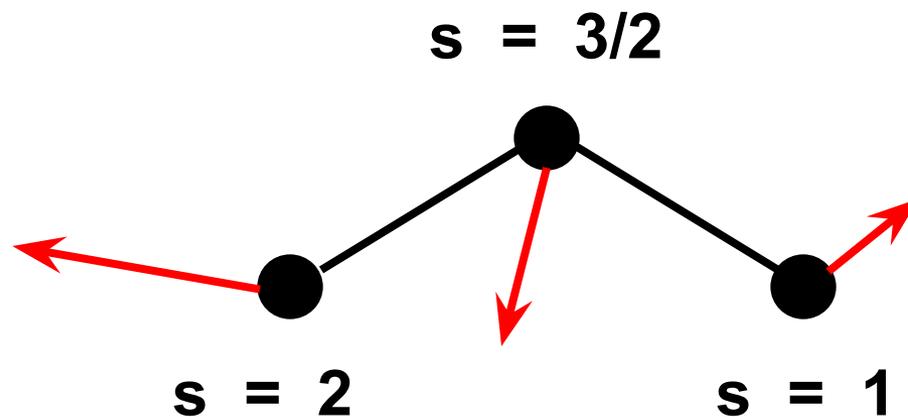
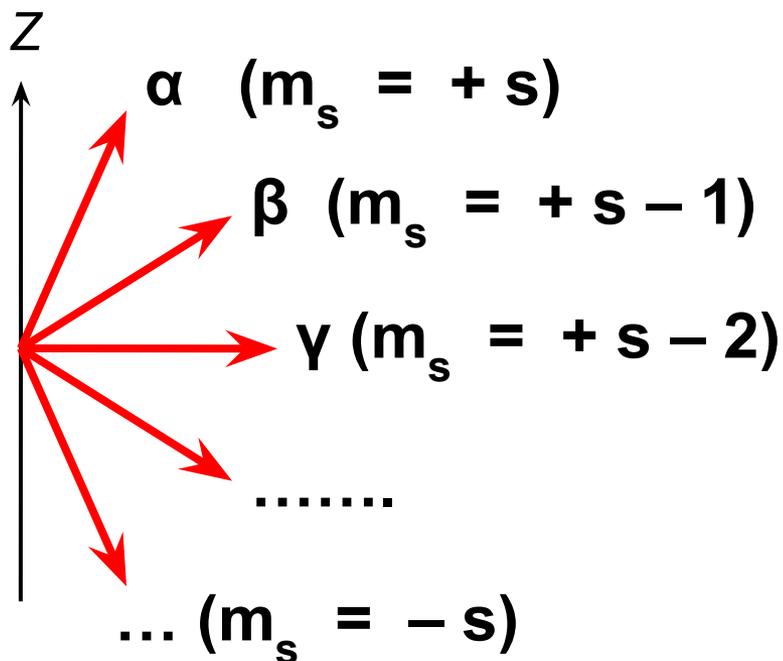
Колебательно-вращательные спектры



Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР-спектроскопия, Рамановская спектроскопия)

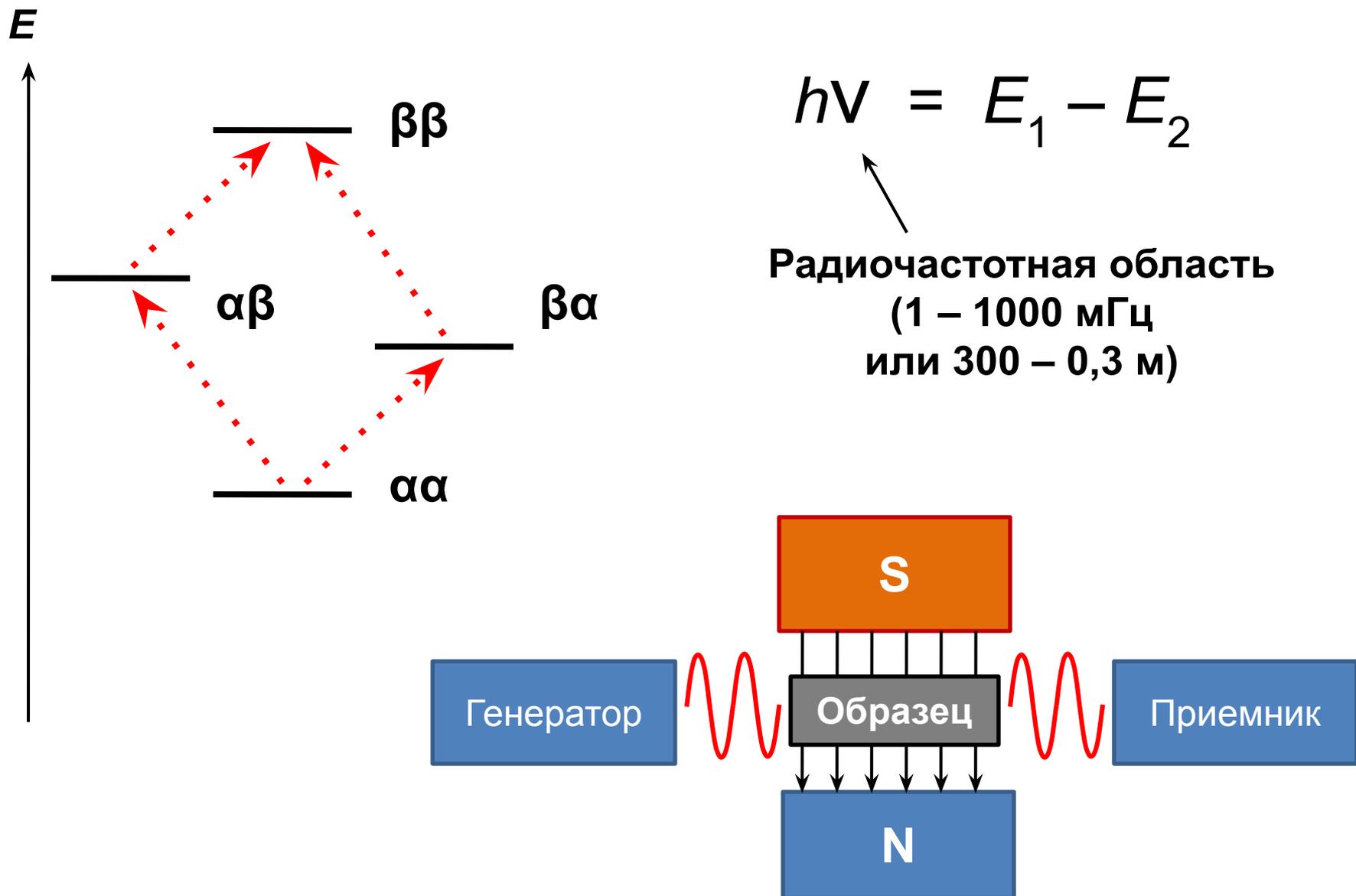


Спиновые состояния ядер



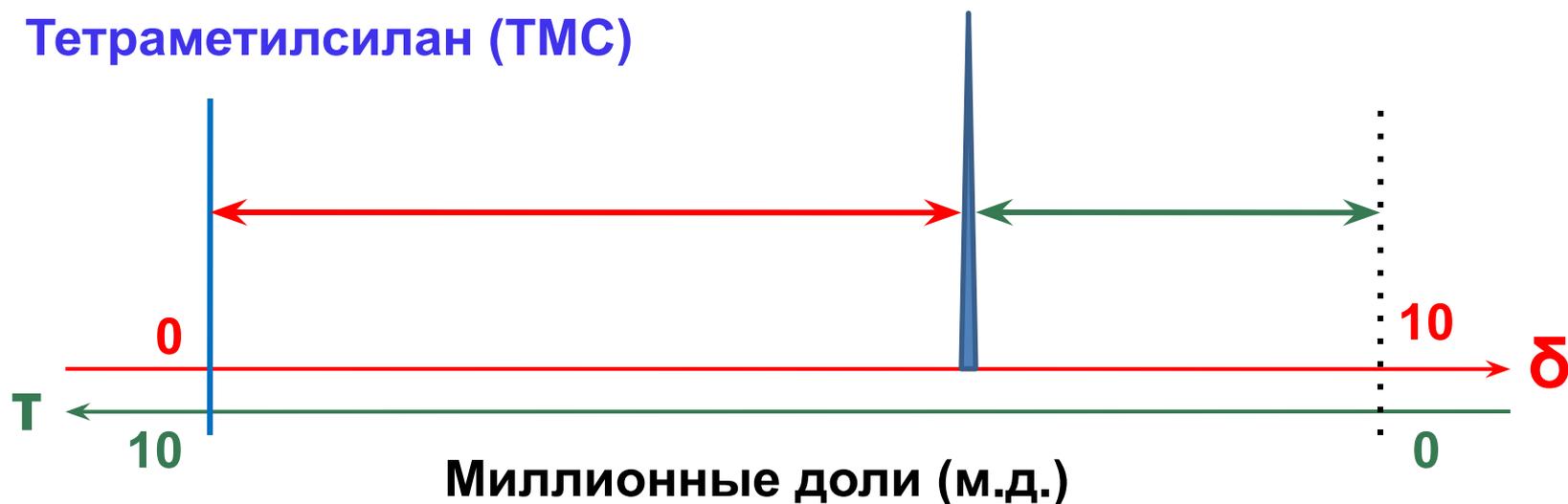
$$N = (2s_1 + 1)(2s_2 + 1)(2s_3 + 1) = 5 \cdot 4 \cdot 3 = 60$$

ЯМР-спектроскопия (NMR)



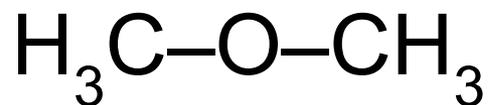
Ядро	Содержание изотопа, %	Спиновое число	Частота (H = 14100 гаусс)
¹ H	99,98	1/2	60,00
² H	0,015	1	9,21
¹⁰ B	19,00	3	6,45
¹¹ B	81,00	3/2	19,27
¹² C	98,90	0	—
¹³ C	1,10	1/2	15,10
¹⁴ N	99,60	1	4,34
¹⁶ O	99,80	0	—
¹⁹ F	100	1/2	56,5
³¹ P	100	1/2	24,3
³⁵ Cl	75,4	3/2	4,90
³⁷ Cl	24,6	3/2	2,80
²⁰¹ Hg	13,2	3/2	4,34
²⁰⁷ Pb	21,1	1/2	13,14

Химический сдвиг — зависимость положения резонансной полосы от плотности электронного облака вокруг ядра



Структурный анализ

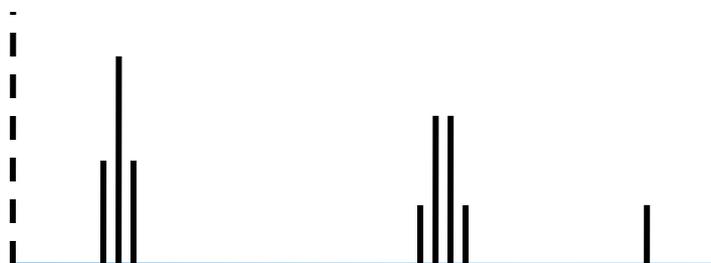
Соединение	Тип протона	δ	τ
Циклопропан	C_3H_6	0,22	9,78
Этан	CH_3-CH_3	0,88	9,12
Этилен	$CH_2=CH_2$	5,84	4,16
Ацетилен	$CH\equiv CH$	2,88	7,12
Бензол	C_6H_6	7,27	2,73
Пропилен	$CH_2=CH-CH_3$	1,71	8,29
Пропин	$CH\equiv C-CH_3$	1,80	8,20
Ацетон	$CH_3-CO-CH_3$	2,17	7,83
Циклогексан	C_6H_{12}	1,44	8,56
Метилхлорид	CH_3Cl	3,10	6,90
Метиленхлорид	CH_2Cl_2	5,30	4,70
Хлороформ	$CHCl_3$	7,27	2,73
Этанол	CH_3CH_2OH	1,22	8,78
	CH_3CH_2OH	3,70	6,30
	CH_3CH_2OH	2,58	7,42
Уксусная кислота	CH_3COOH	2,10	7,90
	CH_3COOH	8,63	1,37
Ацетальдегид	CH_3CHO	2,20	7,80
	CH_3CHO	9,80	0,20
Диэтиловый эфир	$(CH_3CH_2)_2O$	1,16	8,84
	$(CH_3CH_2)_2O$	3,36	6,64
Этилацетат	$CH_3COOCH_2CH_3$	2,03	7,97
	$CH_3COOCH_2CH_3$	1,25	8,75
	$CH_3COOCH_2CH_3$	4,12	5,88
Триметиламин	$(CH_3)_3N$	2,12	7,88
Триэтиламин	$(CH_2CH_3)_3N$	2,42	7,58
Толуол	$C_6H_5CH_3$	2,32	7,68
Бензальдегид	C_6H_5CHO	9,96	0,04



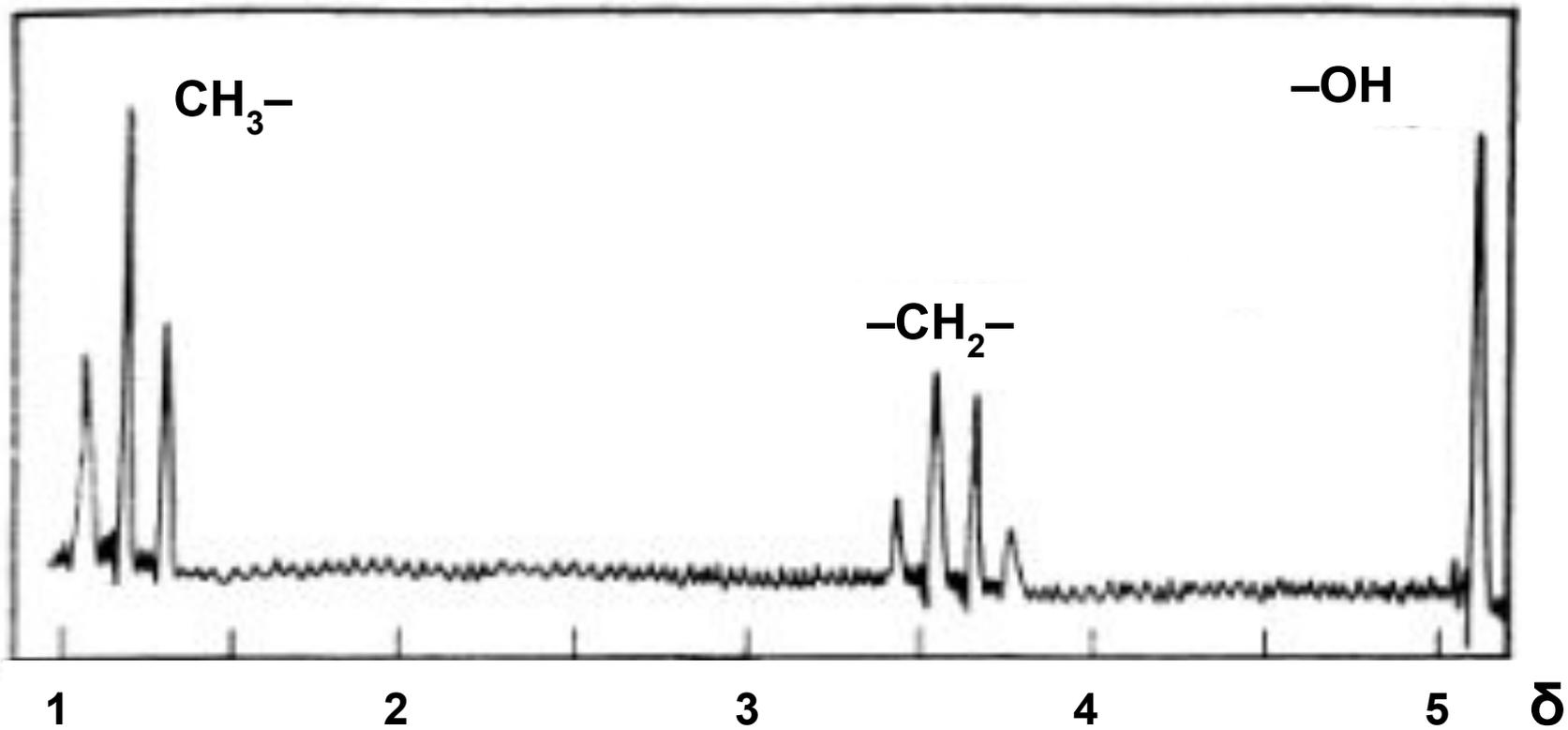
**Межъядерное (косвенное)
спин-спиновое
взаимодействие
(КССВ)**



ТОНКАЯ СТРУКТУРА
(расщепление полос
поглощения)

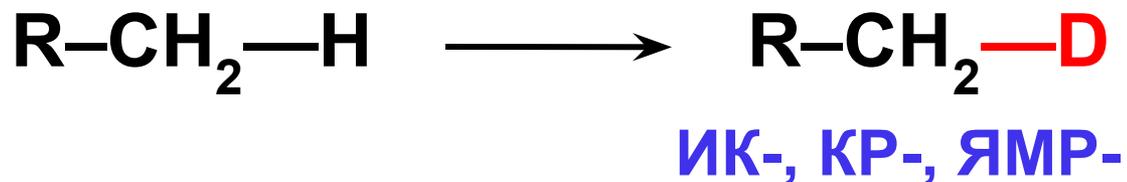


ПМР-спектр высокого разрешения для этанола

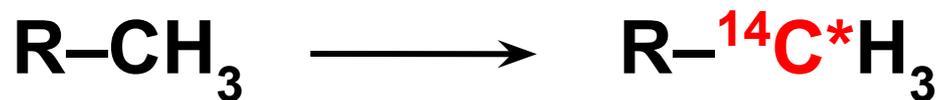


Другие методы исследования структуры молекул

Метод изотопных меток

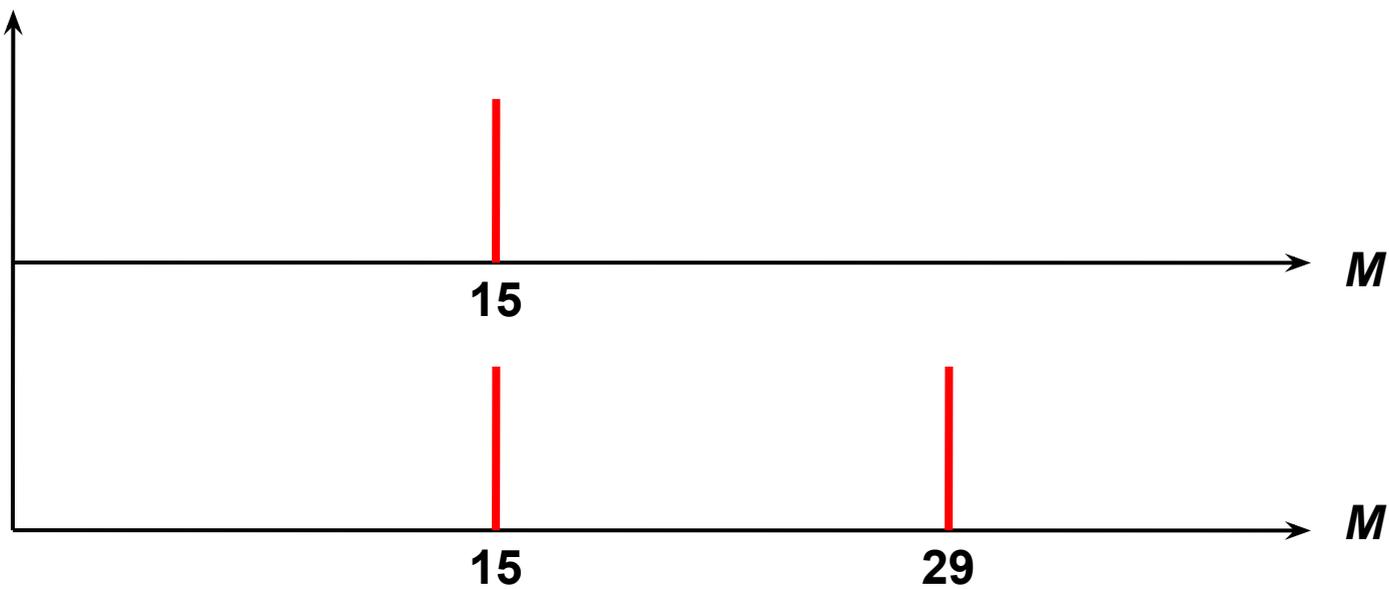
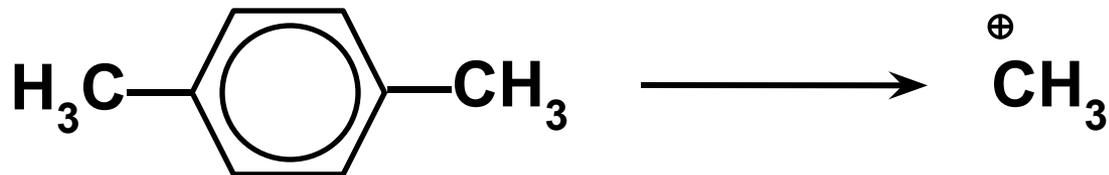


Метод радиоактивных индикаторов (МРИ)

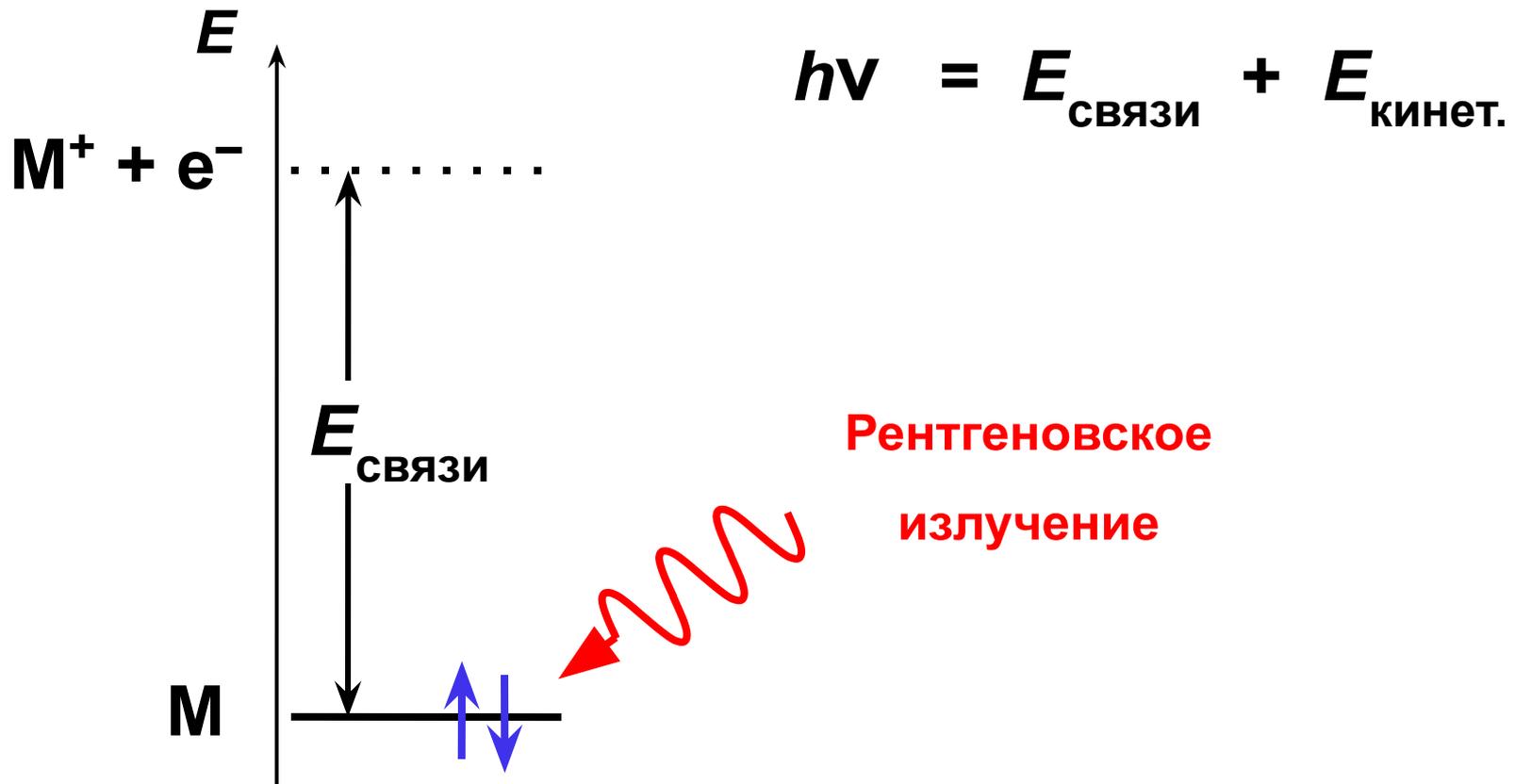


Реакционная способность
Механизмы реакций

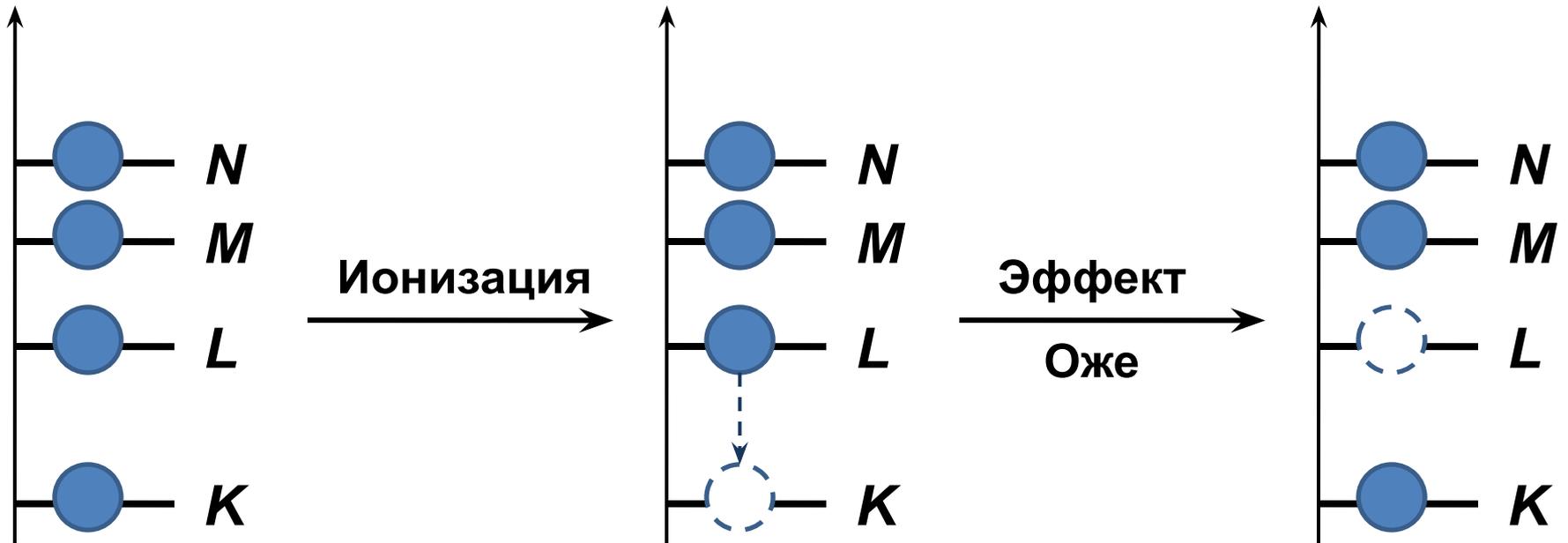
Масс-спектрометрия



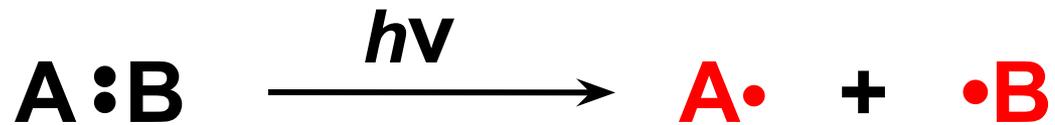
Фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)



Оже-спектроскопия



Гомолиз



Свободные радикалы

РЕЗОНАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Электронная и фото-электронная	Колебательно-вращательная (ИК-, КР-, МКВ)	Спиновая (ЯМР, ЭПР)	Мёссбауэровская (ЯГР)
уровни энергии, электронные конфигурации взаимодействия "электрон-электрон" и "электрон-ядро", хромофорные группы	уровни энергии, частоты и формы нормальных колебаний ядерного остова, моменты инерции, длины связей и валентные углы, конформации	топология молекулы, функциональные группы, распределение электронной плотности, геометрия молекулы	атомный состав, валентные состояния атомов, распределение электронной плотности, изотопный состав