

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ В ХИМИИ

Локшин Борис Вениаминович,
зав. лабораторией молекулярной
спектроскопии ИНЭОС РАН

ЗАДАЧИ:

- 1. Разделение и очистка веществ.**
- 2. Установление состава и молекулярной массы.**
- 3. Установление структуры молекул и кристаллов (расположение атомов, длины связей, валентные углы, упаковка молекул в кристалле)**
- 4. Динамические свойства системы: подвижность молекул в конденсированных фазах, фазовые переходы, подвижность отдельных групп в молекуле (таутомерия, внутреннее вращение).**
- 5. Межмолекулярные взаимодействия (водородные связи и др.).**
- 6. Энергетические свойства атомов и молекул.**
- 7. Взаимное влияние атомов и групп в молекуле.**
- 8. Кинетика и механизм реакций.**
- 9. Окислительно-восстановительные свойства.**
- 10. Природа химической связи.**

Классификация методов:

Методы химические

(аналитические и структурные)

- **Химический состав (сжигание).**
- **Функциональный химический анализ (содержание групп или ионов, качественные реакции).**
- **Встречный синтез.**

Методы физические

Аналитические методы	Спектроскопия: (Эмиссионная, рентгено- флуоресцентная, пламенная, атомно-адсорбционная, спектрофотометрия) Нейтронно-активационный анализ
Разделение смесей	Хроматография (Газо-жидкостная, жидкостная, гель-проникающая, ионнообменная, на бумаге и др.)
Определение молекулярных масс	Диффузия, седиментация, светорассеяние, масс- спектрометрия, криоскопия, эбулиоскопия, упругость пара.
Микроскопия	Оптическая, электронная, атомно- силовая.
Электрохимия	Окислительно-восстановительные потенциалы
Термохимия	Теплоты сгорания, энергии связей.
Структурные методы	Теоретические (квантовая химия) Экспериментальные

Экспериментальные структурные методы.



Спектральные



Не спектральные

1. Взаимодействие вещества с полем (электрическим, магнитным).
2. Взаимодействие вещества с излучением (от γ -лучей до радиоволн).
3. Взаимодействие вещества с потоком частиц (электроны, нейтроны).

Физические методы, как правило, являются неразрушающими (исключение - масс-спектрометрия)

Не спектральные методы



Масс-
спектро-
метрия



Дифрак-
ционные
методы



Электри-
ческие
свойства



Оптичес-
кие
свойства



Магнитные
свойства

АДДИТИВНЫЕ МЕТОДЫ

Молекулярная рефракция:

$$MR = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \cdot \frac{M}{d}$$

n – показатель преломления

M - молекулярная масса

d - плотность при данной температуре

Молекулярная рефракция

атомных рефракций (для D-линии Na) может быть выражена суммой

Атомные рефракции

Элемент	Атомная рефракция			$n_{\gamma} - n_{\alpha}$	
	для линии натрия D	для линий водорода			
		H_{α}	H_{β}		H_{γ}
Углерод (с простыми связями)	2,418	2,413	2,438	2,466	0,056
Водород	1,100	1,092	1,115	1,122	0,029
Кислород					
в гидроксиле	1,525	1,522	1,531	1,541	0,015
в эфирах	1,643	1,639	1,649	1,662	0,019
в карбонильной группе	2,211	2,189	2,247	2,267	0,078
Азот					
в алифатических аминах					
первичных	2,322	2,309	2,368	2,397	0,086
вторичных	2,499	2,475	2,561	2,603	0,119
третичных	2,840	2,807	2,940	3,000	0,186
в нитрилах	3,070	3,054	3,108	3,129	0,065
в имидах ($-\text{N}=\text{C} <$)	3,776	3,740	3,847	3,962	0,220
Хлор	5,967	5,933	6,043	6,101	0,168
Бром	8,865	8,803	8,999	9,152	0,340
Иод	13,900	13,757	14,224	14,521	0,775
Инкремент					
этиленовой связи	1,733	1,686	1,824	1,893	0,200
ацетиленовой связи	2,398	2,328	2,506	2,538	0,171

Дипольные моменты

P- Молекулярная поляризация:

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N_0 \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right)$$

N_0 - число Авогадро

μ -дипольный момент

ε - диэлектрическая
проницаемость

k - постоянная
Больцмана

α - молекулярная
поляризуемость

Из зависимости P от T

b (

угол наклона).

$P = a + b/T$ определяют a и

$$b = \frac{4\pi}{9} N_0 \frac{\mu^2}{k};$$

Учитывая численные значения $\mu = 0,0127\sqrt{b}$.

Дипольный момент молекулы выражается как
векторная сумма дипольных моментов связей.

Парахор

$$\sigma = c(d - \delta)^4$$

$$\text{Парахор } P = \frac{M\sigma^{1/4}}{d - \delta} \quad \text{или}$$

$$P = \frac{M\sigma^{1/4}}{d}$$

σ - поверхностное натяжение жидкости,

d - плотность,

δ - плотность пара,

c - постоянная.

Парахор может быть представлен суммой атомных парахоров и инкрементов связей, циклов и др. структурных элементов.

Атомные доли парахора П при расчете методом Мак-Гоуэна ($\text{Дж}^{1/4} \cdot \text{см}^{5/2} \cdot \text{моль}^{-1}$)

Элемент	П	Элемент	П	Элемент	П
Al	1,07	I	1,76	S	1,19
As	1,46	Ir	1,51	Se	1,37
B	0,89	Mn	1,46	Sb	1,72
Bi	1,96	N	0,75	Si	1,25
Br	1,35	Nb	1,58	Sn	1,71
C	0,89	Np	1,83	Ta	1,60
Cd	1,46	O	0,64	Tc	1,57
Cl	1,10	Os	1,60	Te	1,73
Cr	1,42	P	1,24	Ti	1,60
F	0,60	Pb	1,96	U	1,90
Ga	1,21	Po	1,81	V	1,55
Ge	1,44	Pt	1,67	W	1,56
H	0,47	Pu	1,80	Xe	1,64
Hg	1,49	Re			

Магнитная восприимчивость

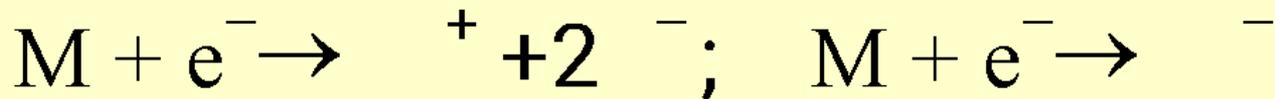
$$\chi_M = \sum \chi_A + \sum \lambda$$

χ_M - магнитная
восприимчивость
молекулы

χ_A - атомная
восприимчивость

λ - инкременты связей и
групп атомов

Масс-спектрометрия. Вещество ионизируется под действием электронного удара, излучения (лазерного), при столкновении с атомами или ионами, в сильном электрическом поле.



Молекулярный ион - M
 молекулярной массы. определение

Осколочные ионы -
 молекулы, из которых можно составить её структурную формулу.

Дифракционные методы

*Рассеяние от порошков
(дебаеграммы).*

Межплоскостные
расстояния.

*Рентгеноструктурный
анализ*

Электронная

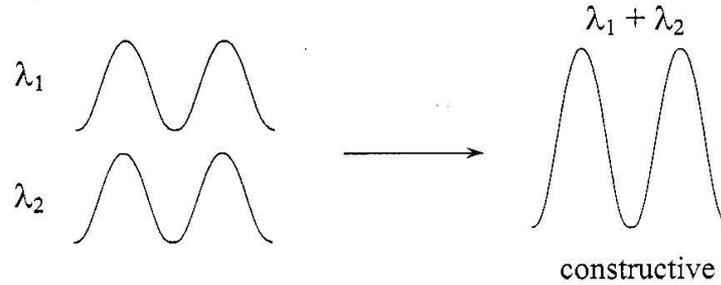
Нейтронная

Координаты атомов,
параметры

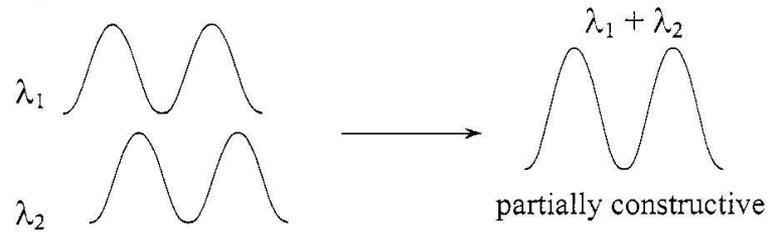
элементарной ячейки

PRINCIPLES OF INTERFERENCE

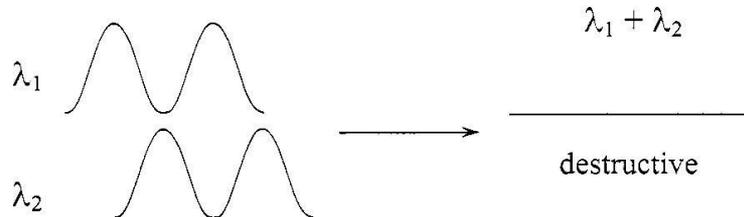
a.) Phase difference ($\epsilon = 0$)



b.) $\epsilon = \pi/2$



c.) $\epsilon = \pi$



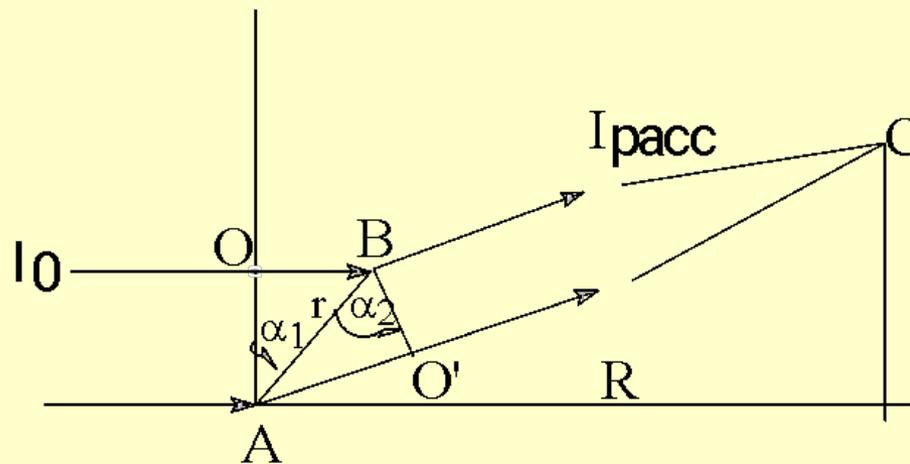
Излучение: $\lambda = c/\nu = ch/E$

$$E = h\nu$$

$$\nu = E/h$$

Частица: $\lambda = h/mv$

λ должно быть близко или меньше расстояния между атомами (длина волны должна быть $\approx 1 \text{ \AA}$)



$$\Delta = AO' - BO = r(\sin\alpha_2 - \sin\alpha_1)$$
$$R \gg r$$

$\Delta = n\lambda$ - волны суммируются

$\Delta = (2n+1)\lambda/2$ - волны вычитаются.

$$\lambda = r(\sin\alpha_2 - \sin\alpha_1)/n \ll r,$$

т.к. $(\sin\alpha_2 - \sin\alpha_1)/n < 1$

Рентгеновская дифракция:

$$\lambda_p \approx 10^{-1} \text{ нм} = 10^{-10} \text{ м} = 1 \text{ \AA}$$

(Рассеяние на электронах).

Кристаллы, доли мм.

Электронография: $\lambda_{эл} \approx 5 \cdot 10^{-5}$ нм (E = 40-60 эВ)

**(Рассеяние в электрическом поле,
создаваемом ядрами и электронами).**

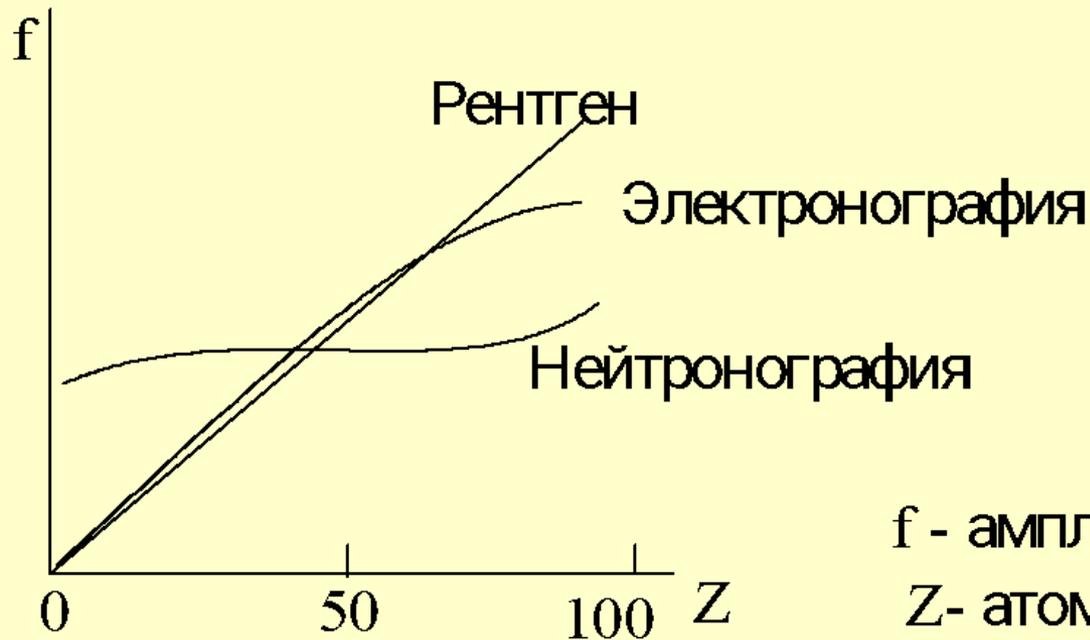
Газы и тонкие пленки (10^{-5} - 10^{-6} см).

Нейтронография: $\lambda_n \approx 10^{-1}$ нм (Рассеяние на ядрах).

Кристаллы, несколько мм.

Рассеивающая способность:

$$I_p : I_{эл} : I_n = 1 : 10^6 : 10^{-2}.$$



f - амплитуда рассеяния

Z - атомный номер

$$f_p(\theta) \approx Z \text{ (малые углы); } \quad Z^{1/2} \text{ (большие углы)}$$

$$f_e(\theta) \approx Z^{2/3}$$

$f_n(\theta)$ - явно не зависит от Z .

СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Взаимодействие вещества с электромагнитным излучением. Переходы между квантовыми состояниями.

1. *Энергетические состояния атомов и молекул.*

2. *Определение разности энергетических уровней по частоте перехода*

$$\nu = (E_i - E_j)/h = \Delta E/h.$$

3. *Определение вероятности перехода по интенсивности полосы.*

Свет + вещество

Поглощение,
испускание,
рассеяние.

Частица + вещество

Фотоэлектронная
спектроскопия,
неупругое рассеяние
нейтронов,
Оже-спектроскопия
(взаимодействие с
электронами)

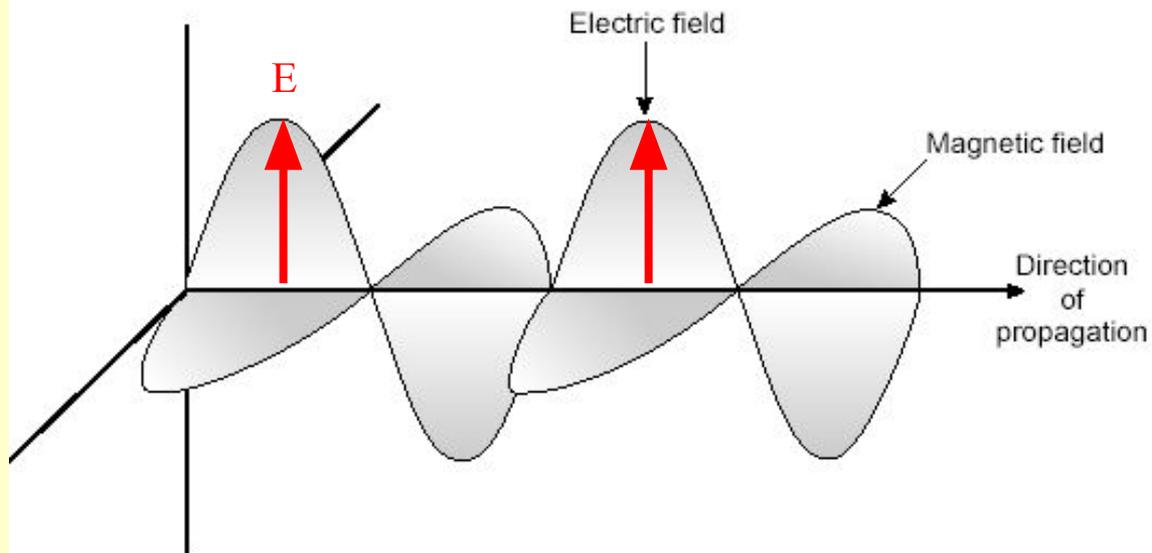
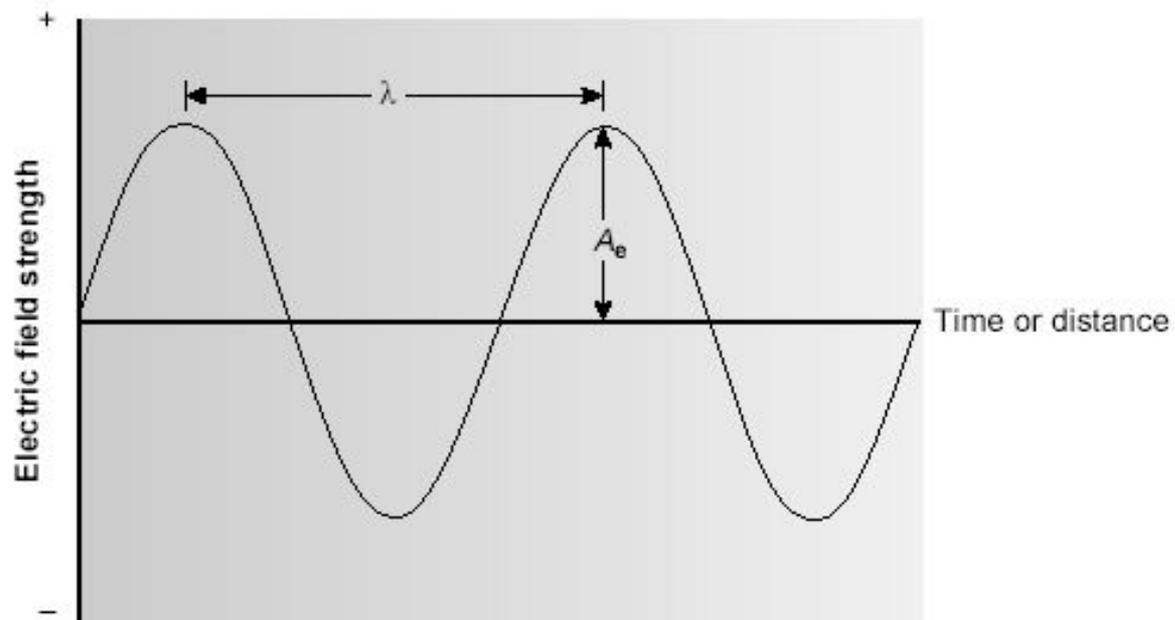


Figure 10.1

Plane-polarized electromagnetic radiation showing the electric field, the magnetic field, and the direction of propagation.



ВОЛНОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИЗЛУЧЕНИЯ

$$\nu = \frac{1}{T} (\text{с}^{-1}) \quad \nu - \text{частота} \quad 1 \text{ с}^{-1} = 1 \text{ Гц} \quad 1 \text{ кГц} = 10^3 \text{ Гц}$$

$$T - \text{период} \quad 1 \text{ МГц} = 10^6 \text{ Гц} \quad 1 \text{ ГГц} = 10^9 \text{ Гц}$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{1}{\bar{\nu}} \quad \bar{\nu} - \text{волновое число (см}^{-1}\text{)} \quad \bar{\nu} = 1/\lambda$$

$$1 \text{ м} = 10^3 \text{ мм} = 10^9 \text{ нм} = 10^{10} \text{ \AA}$$

$$n = c/\nu \quad c - \text{скорость света в вакууме} \quad \lambda' = \lambda/n$$

$$\nu - \text{скорость света в среде}$$

Воздух $n = 1,0003$ $\nu \approx c$ $\lambda = \lambda'$

$\underline{\nu (\text{Гц})}$ $\nu (\text{Гц}) = \frac{3 \cdot 10^{10} (\text{см}/\text{с})}{\lambda (\text{см})} = \frac{3 \cdot 10^{17}}{\lambda (\text{нм})}$	$\underline{\bar{\nu} (\text{см}^{-1})}$ $\bar{\nu} (\text{см}^{-1}) = \frac{1}{\lambda (\text{см})} = \frac{10^7}{\lambda (\text{нм})}$
---	---

КВАНТОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИЗЛУЧЕНИЯ

$$E = h\nu \quad h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Дж с}$$

$$1 \text{ эрг} = 10^{-7} \text{ Дж} \quad 1 \text{ ккал} = 4,19 \cdot 10^9 \text{ Дж}$$

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

$$\lambda(\text{нм}) = 10^7 / \nu(\text{см}^{-1}) = 28591,2 / E(\text{ккал/моль}) = 1239,81 / E(\text{эВ})$$

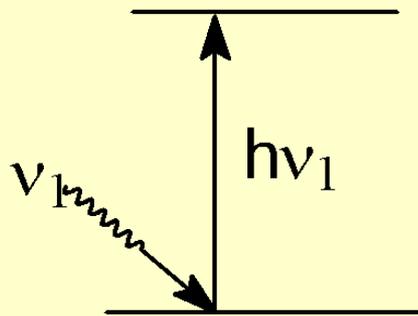
$$\nu(\text{см}^{-1}) = 0,349758 \cdot 10^3 E(\text{ккал/моль}) = 8,06575 \cdot 10^3 E(\text{эВ}) \\ = 10^7 / \lambda(\text{нм})$$

$$400 \text{ нм} = 25000 \text{ см}^{-1} = 3,1 \text{ эВ} = 71,5 \text{ ккал/моль}$$

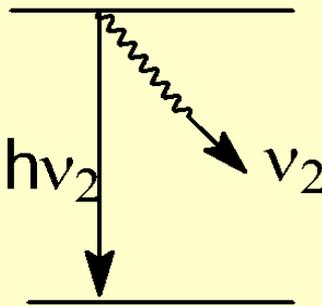
$$E(\text{ккал/моль}) = 28600 / \lambda(\text{нм}) \quad E(\text{эВ}) = 1240 / \lambda(\text{нм})$$

ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЙ СПЕКТР

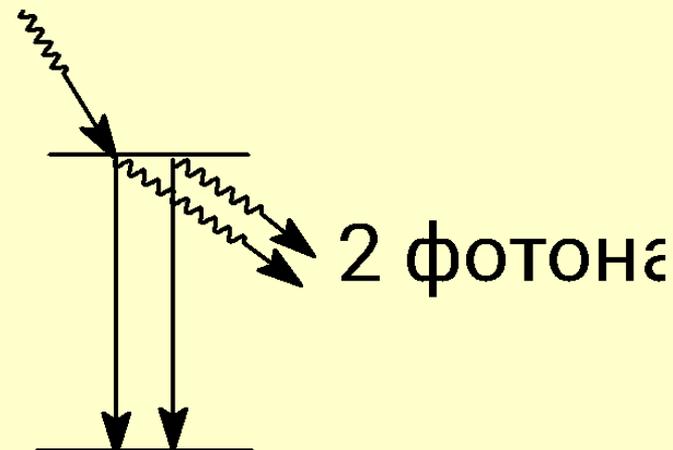
Излучение	λ , см	E, эВ	Вид спектроскопии	Природа уровней
γ -лучи	10^{-11} - 10^{-8}	10^7	ЯГР	ядра атомов
Рентген	10^{-8} - 10^{-6}	10^5	Рентгеновские спектры	Внутренние электроны
УФ	10^{-6} - 10^{-4}	10	УФ поглощение, флуоресценция, ФЭС	Валентные электроны
ИК	10^{-4} - 10^{-2}	доли эВ	ИК-спектроскопия	Колебания атомов
МВ	10^{-1} -10	10^{-3}	МВ-спектроскопия	Вращение молекул
Радио	>100	10^{-6}	ЯМР, ЭПР, ЯКР	Спины ядер и электронов, квадрупольный момент ядер



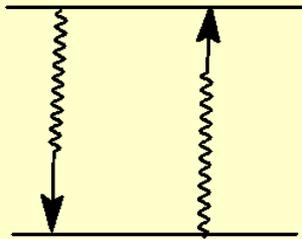
Поглощение



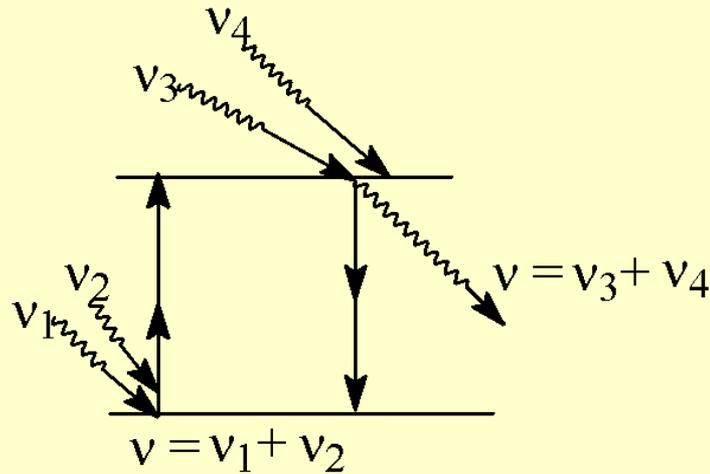
Испускание



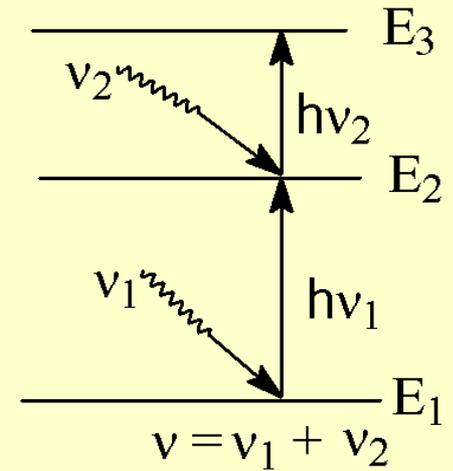
Вынужденное
испускание



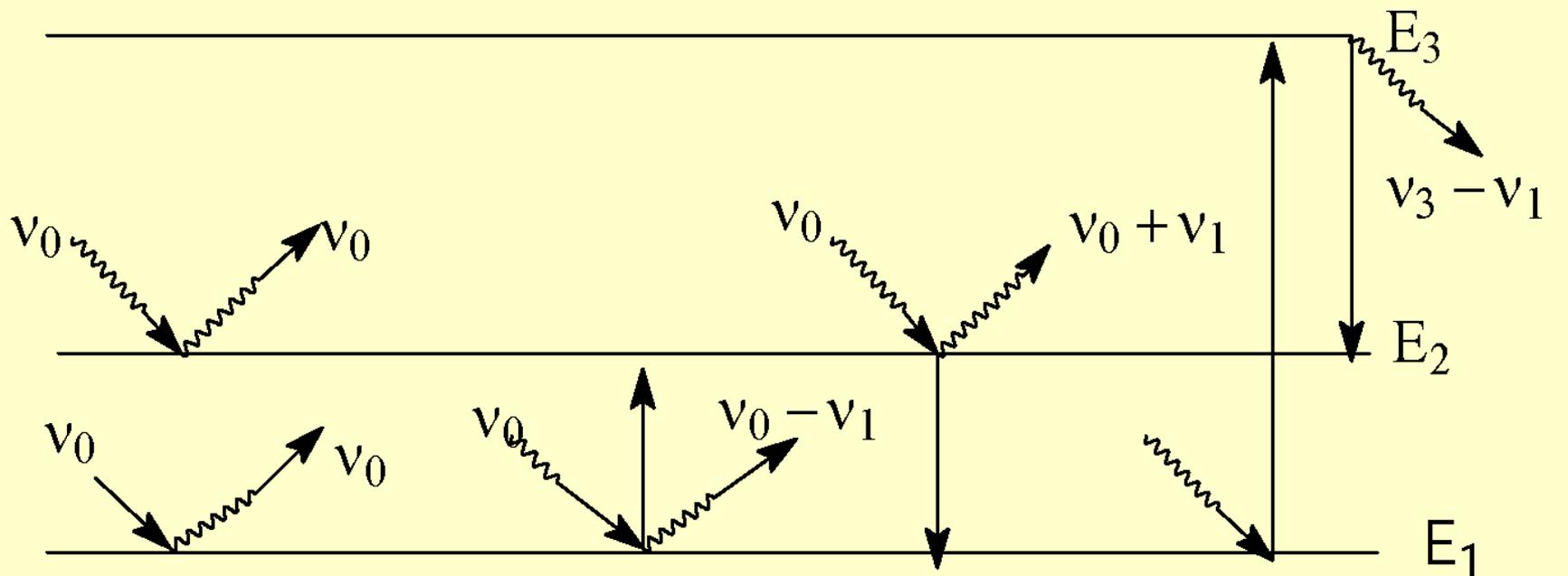
Безизлучательный переход



Двухфотонное поглощение и испускание



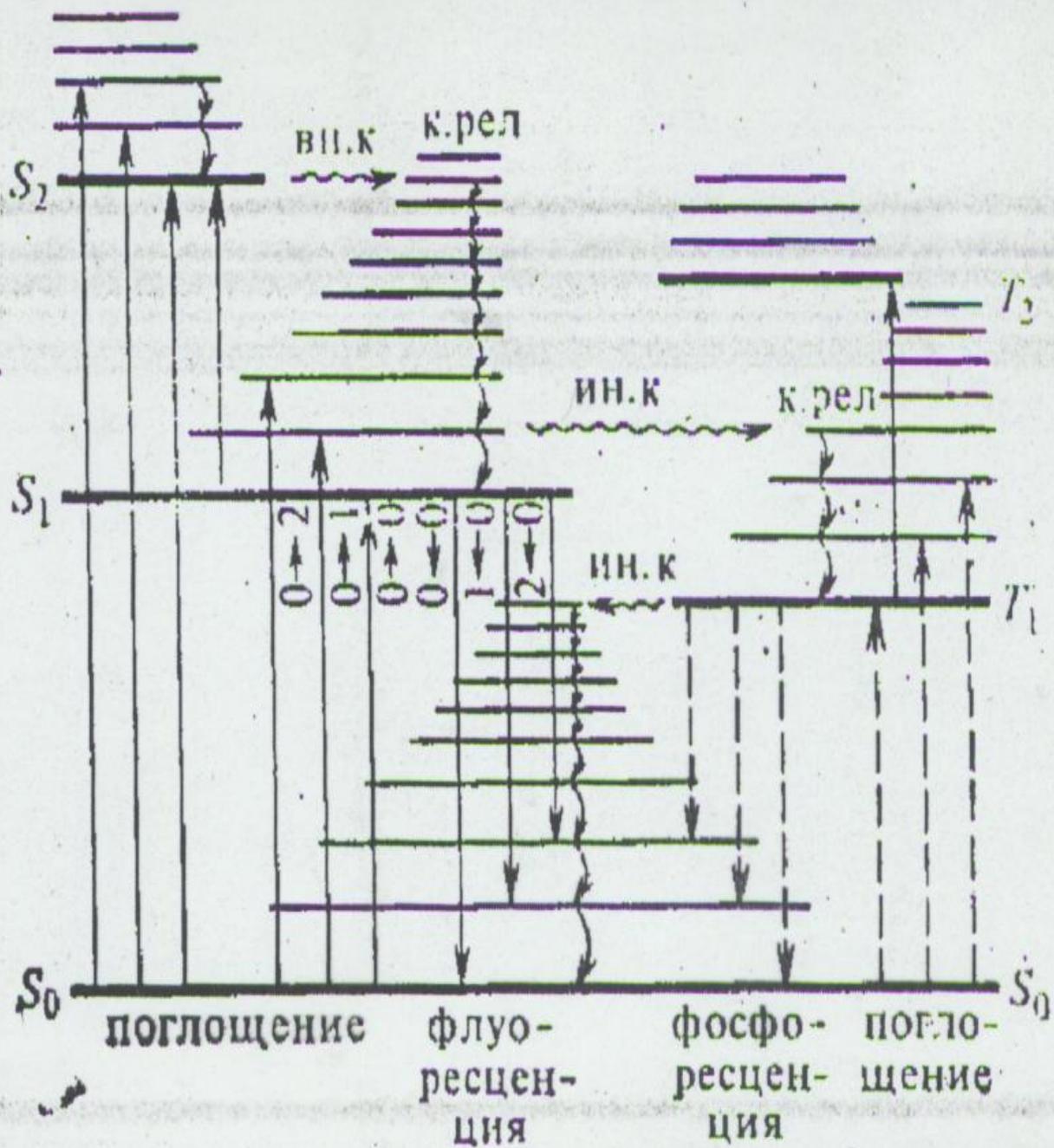
Двухступенчатое поглощение

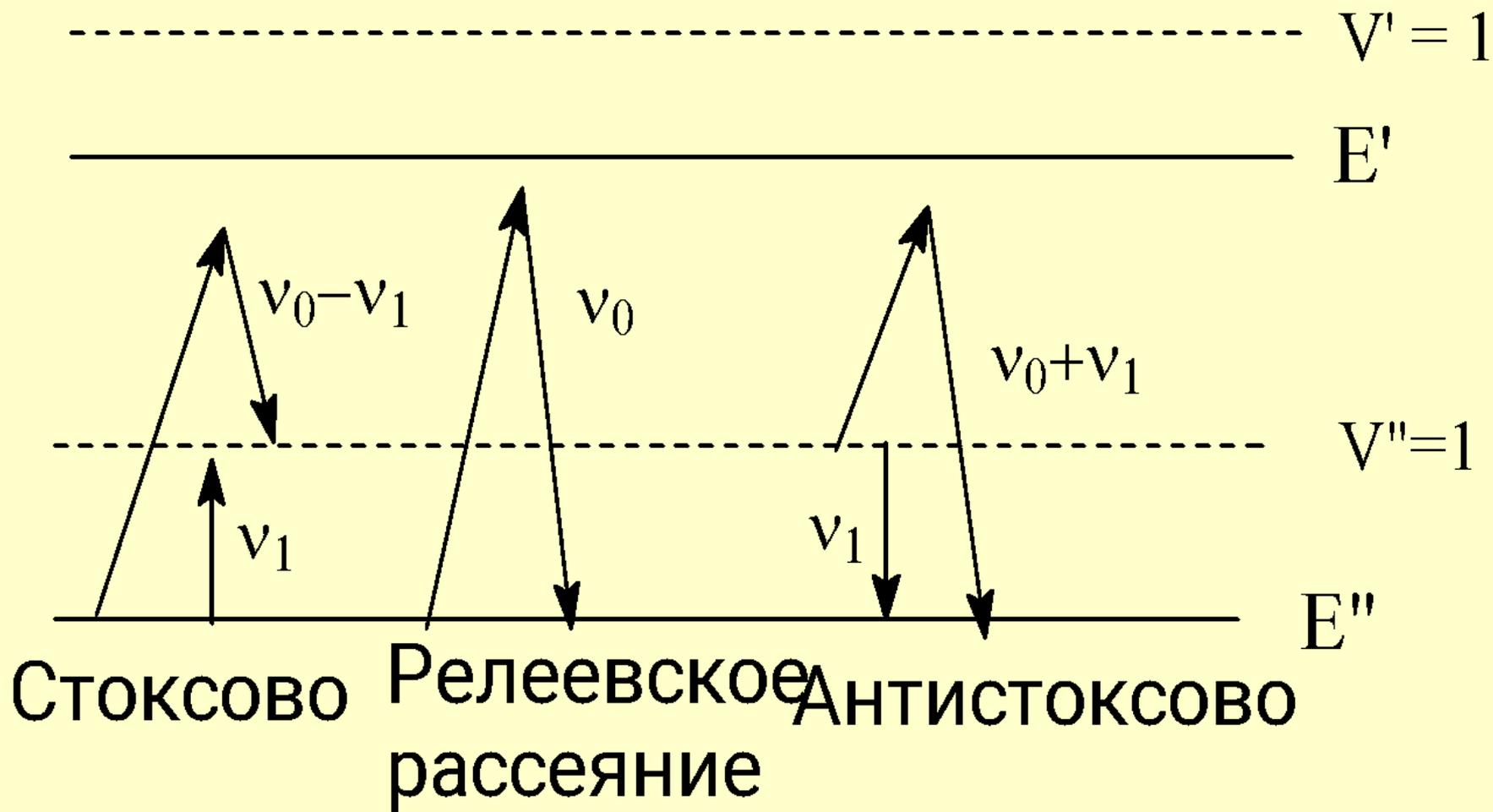


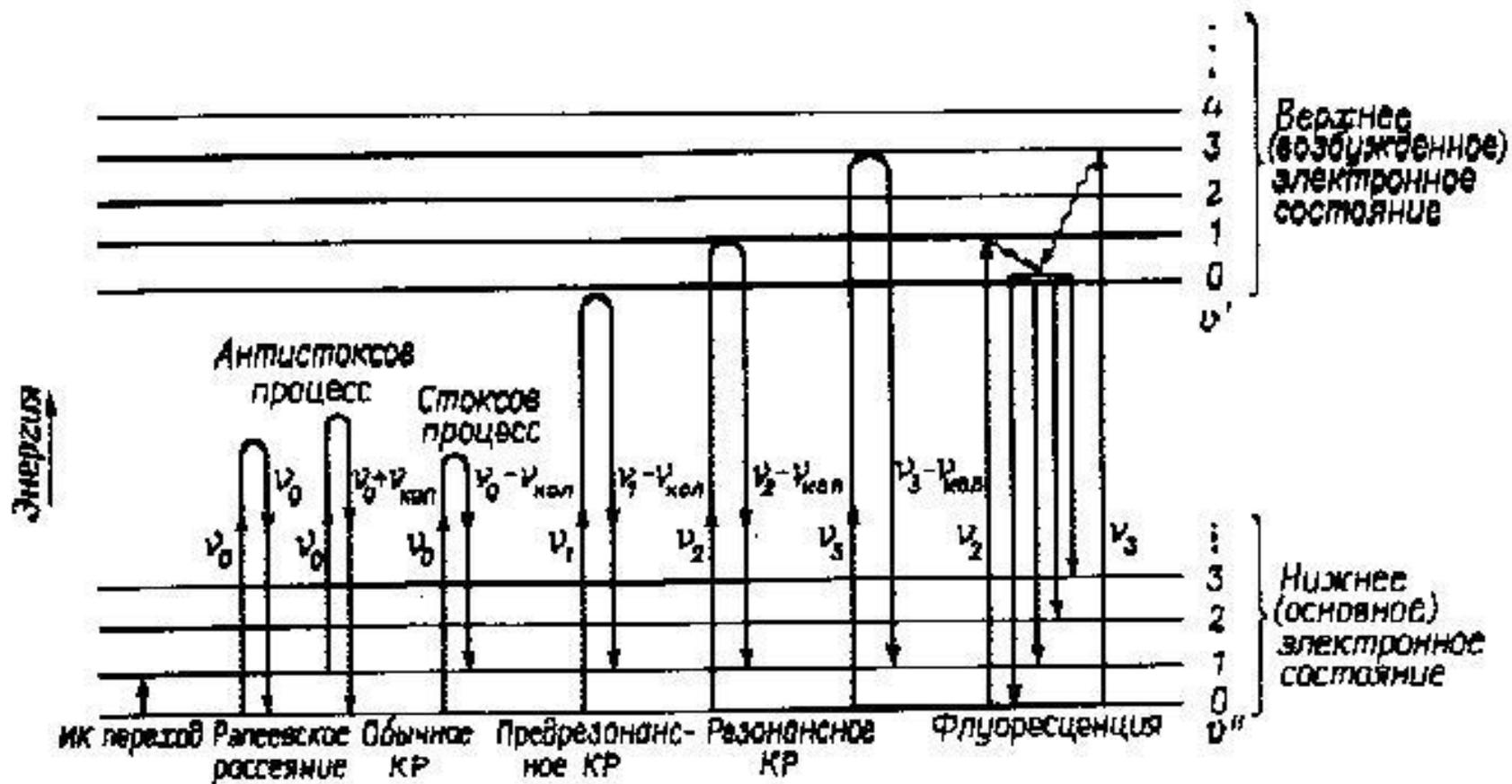
Релеевское
рассеяние

Стоксово Антистоксово

Флуоресценция







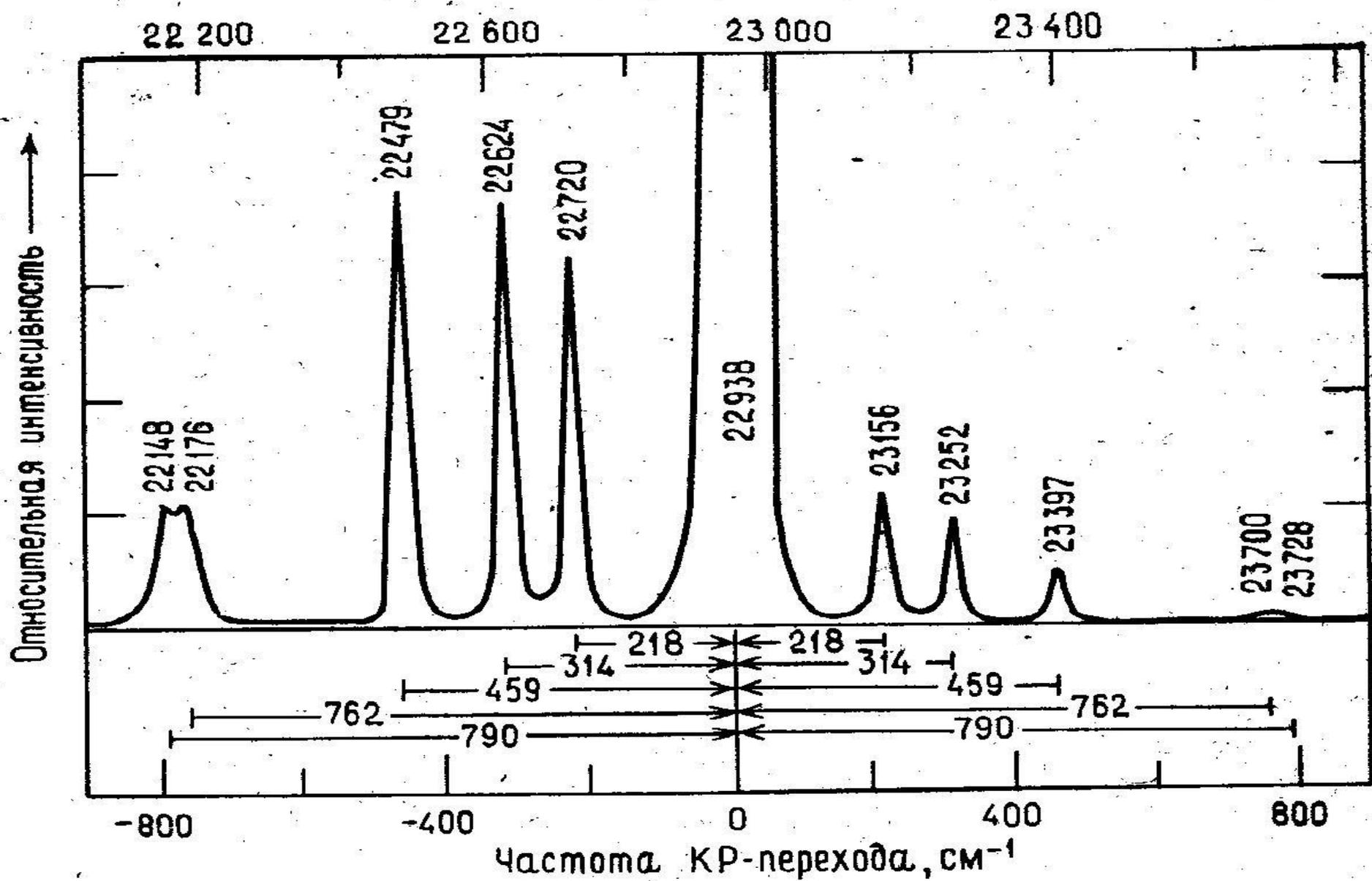
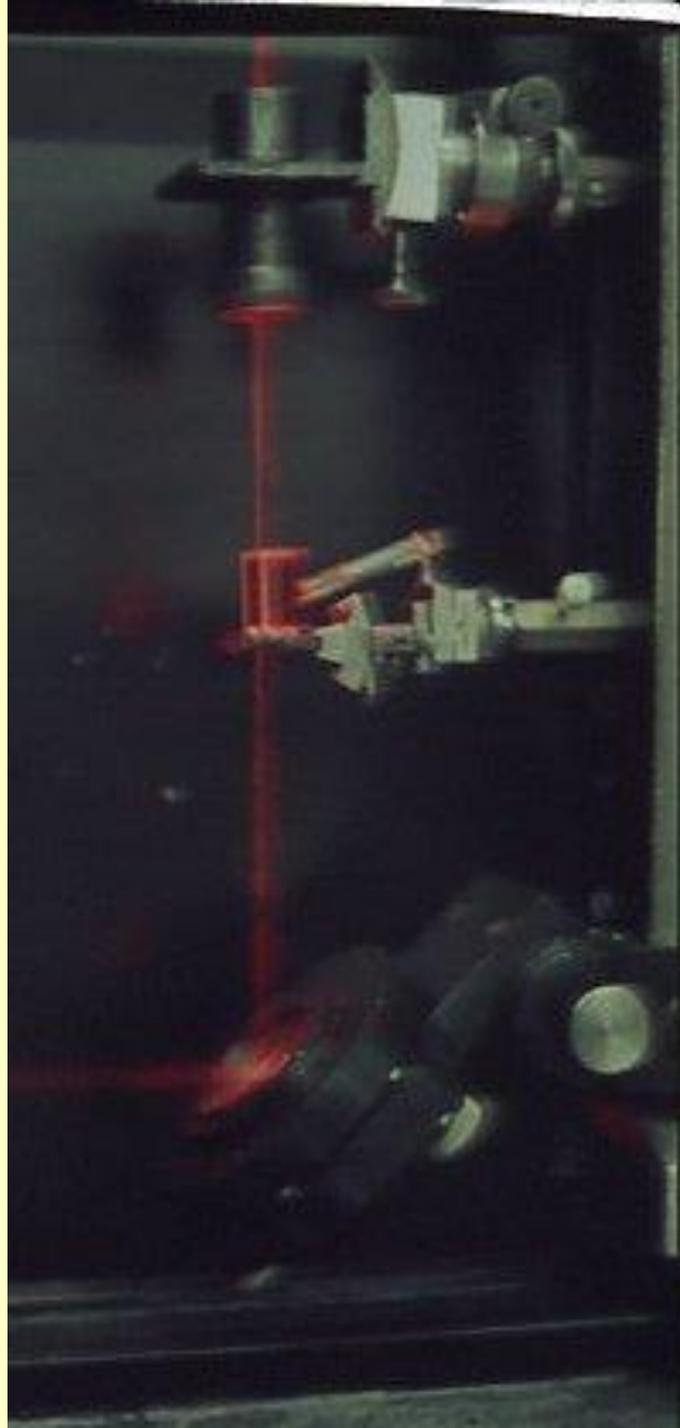


Рис. 1.2: Стоксовы и антистоксовы линии спектра КР молекулы CCl_4 . Возбуждение ртутной лампой, длина волны 435,8 нм ($22\,938\text{ см}^{-1}$).



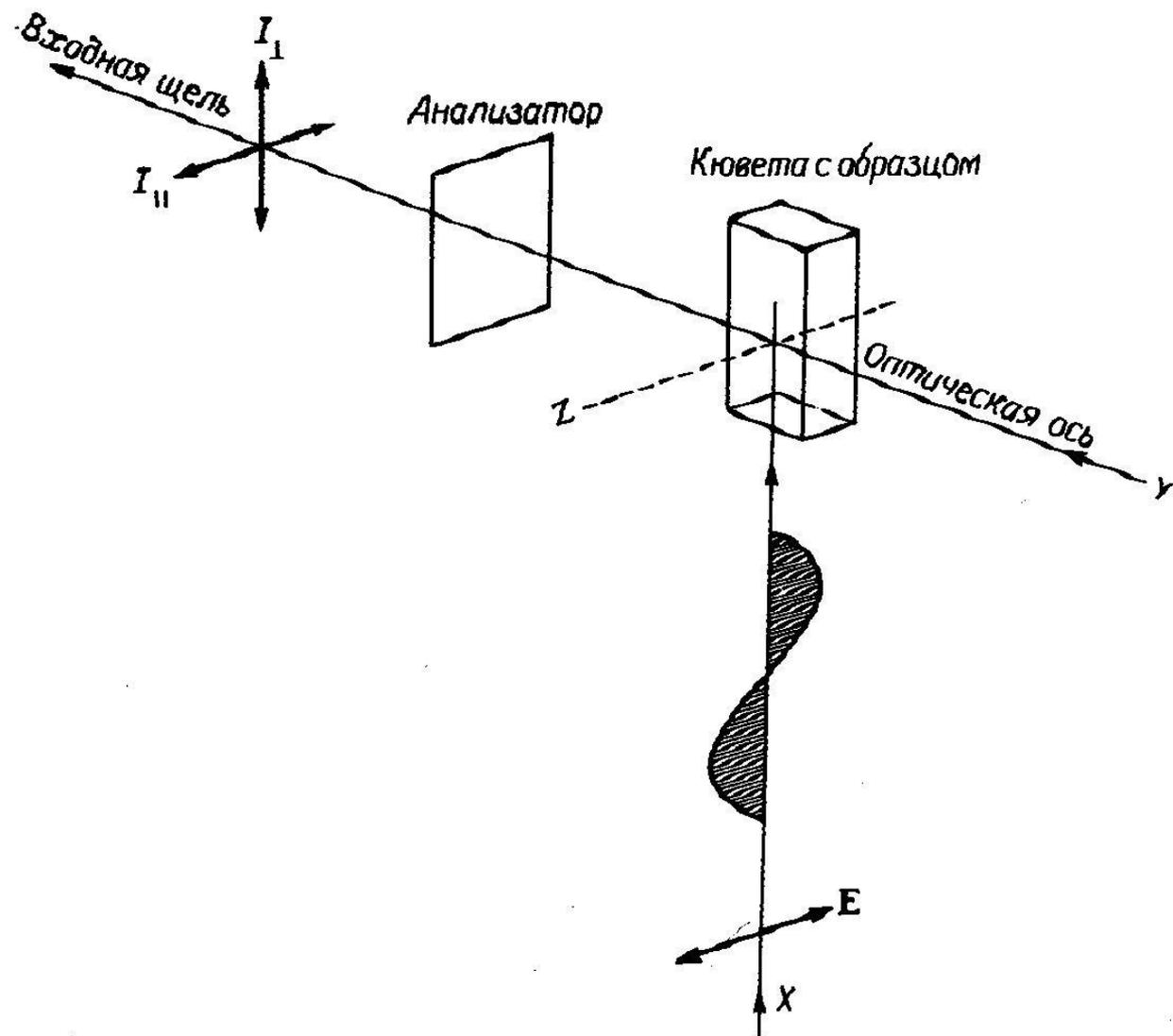
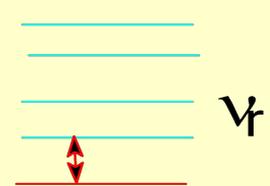
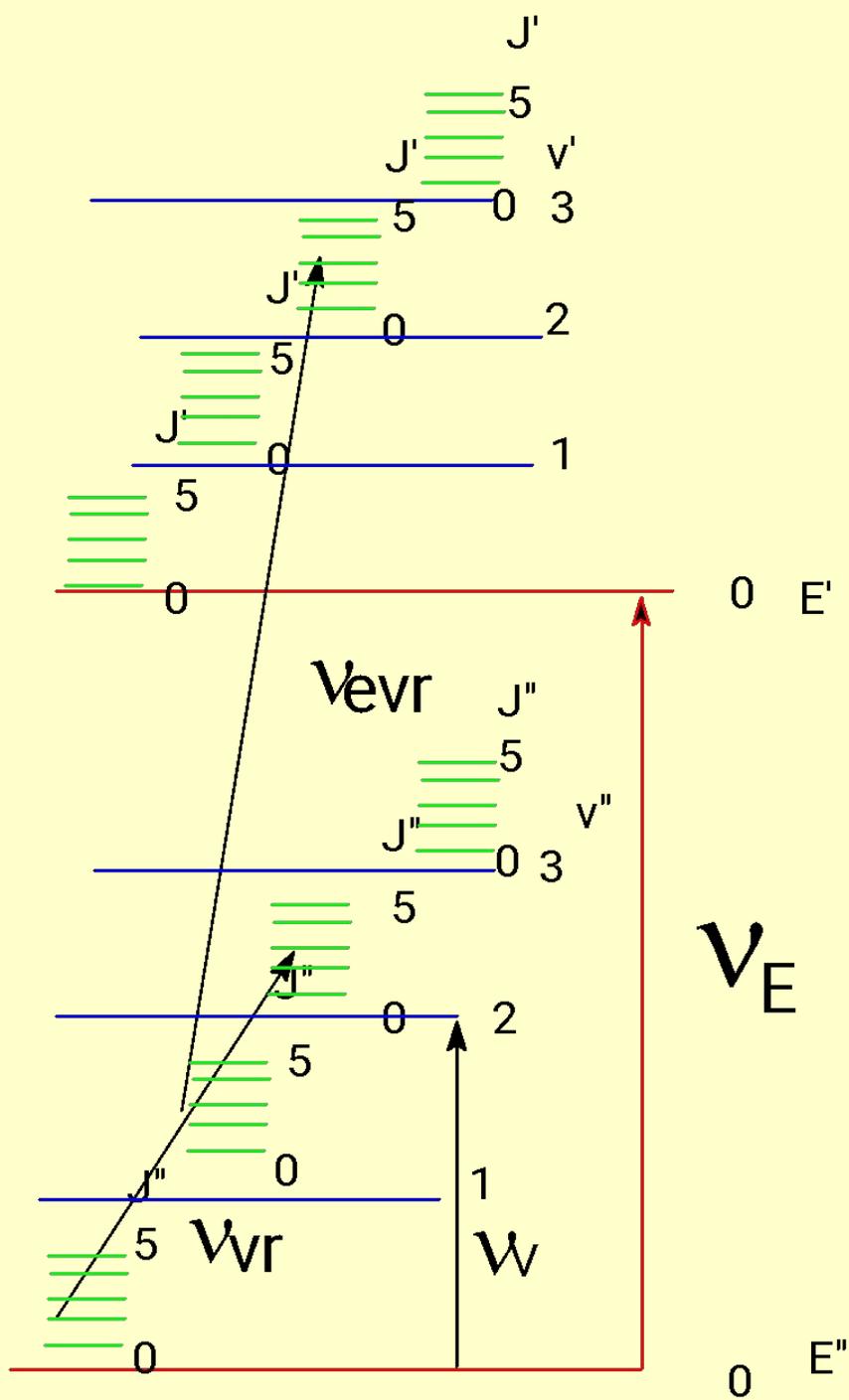
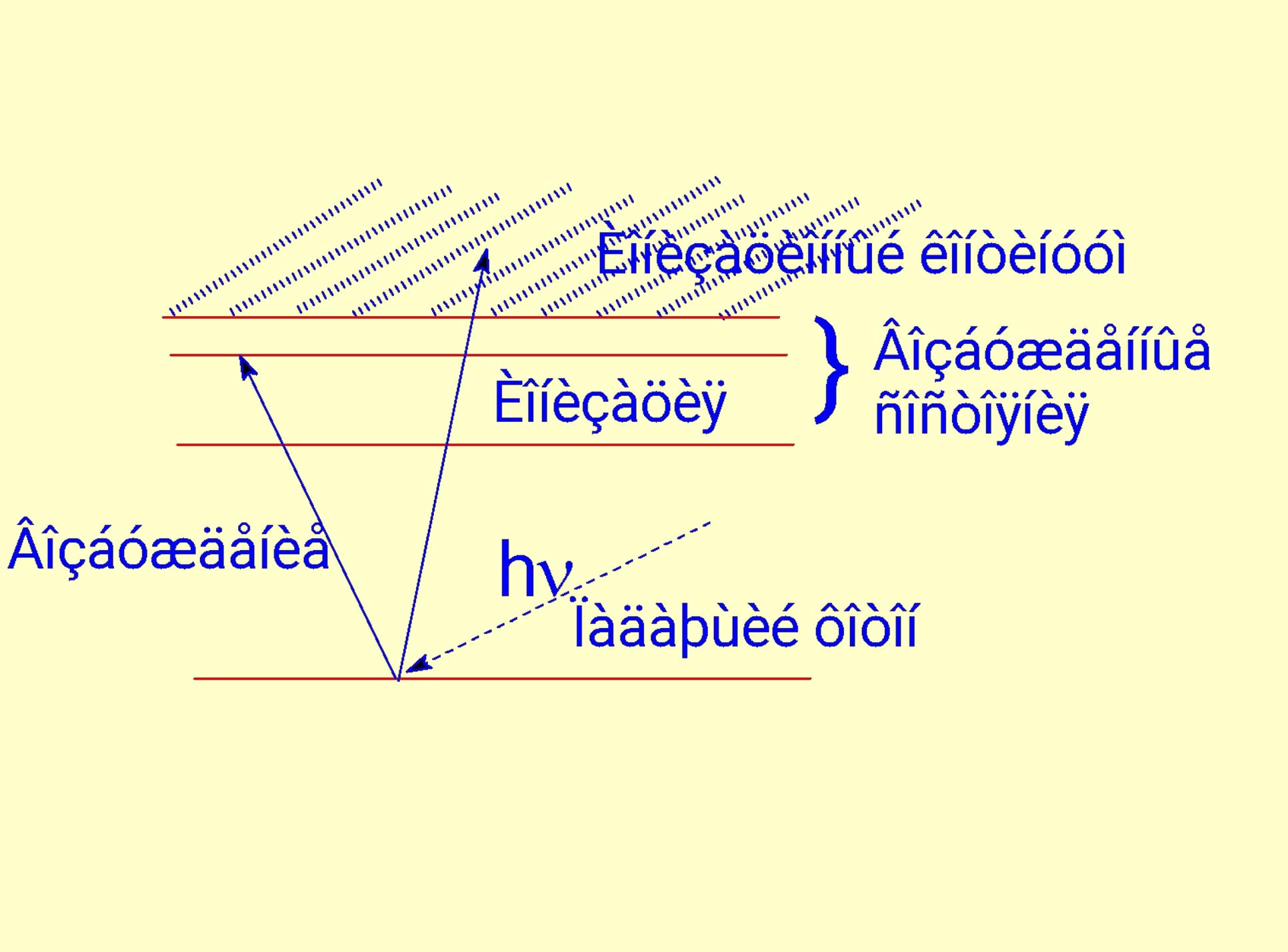
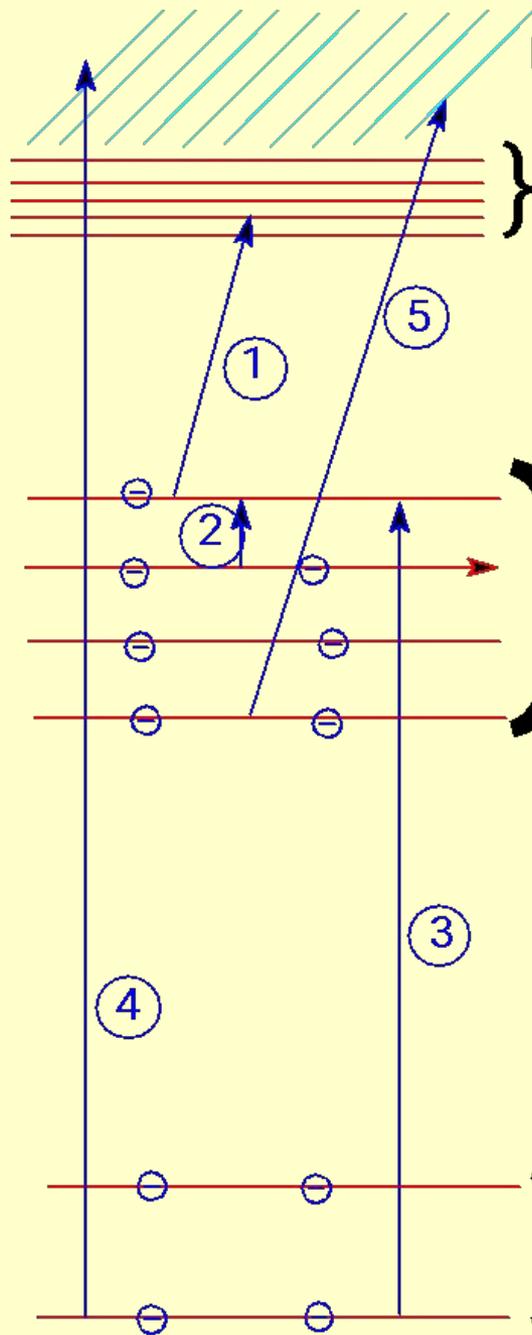


РИС. 2.13. Взаимные ориентации электрических векторов падающего света (E) и параллельной (I_{\parallel}) и перпендикулярной (I_{\perp}) компонент рассеянного света (степень деполаризации $\rho = I_{\perp} / I_{\parallel}$).







Είρεçàöèííúé êíðèíóóí

Âèðòóàëüíúå óðíáíè

Âàëáíóíúå óðíáíè

- ① } Ìíãëíùáíèåå á ÓÔ è åèèèíé íáèèñòÿõ
- ② }
- ③ Ðáíòãáííãñèèåå ñíáèòðù ñíãëíùáíèÿ
- ④ Ðáíòãáííÿèåèòðííúå ñíáèòðù (ESCA)
- ⑤ Ôíòíÿèåèòðííúå ñíáèòðù

Âíóòðáííèåå ÿèåèòðííú

КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ

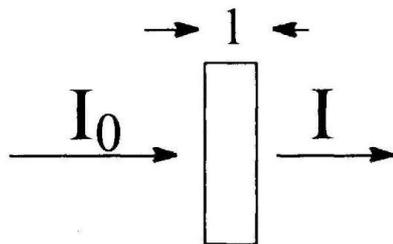
- 1. По типу взаимодействия:** поглощение, испускание, рассеяние, комбинационное рассеяние, отражение и др.
- 2. По областям излучения:** ИК-, УФ-, МВ-спектроскопия.
- 3. По объектам:** атомная, молекулярная, спектроскопия кристаллов и твердых тел.
- 4. По природе энергетических уровней:** вращательная, колебательная (колебательно-вращательная), электронная (электронно-колебательная) спектроскопия, ЯМР, ЭПР и т.д.
- 5. Линейная и нелинейная спектроскопия.**

ПРИМЕНЕНИЯ СПЕКТРОСКОПИИ

- 1. Идентификация веществ**
- 2. Количественный анализ**
- 3. Структурно-групповой (функциональный) анализ**
- 4. Определение уровней энергии молекул**
- 5. Определение расположения атомов и расстояний между ними**
- 6. Определение зарядов на атомах**
- 7. Исследования кинетики (до 10^{-15} с)**
- 8. Времена жизни возбужденных состояний, процессы релаксации**
- 9. Определение термодинамических параметров**
- 10. Межмолекулярные взаимодействия**
- 11. Дистанционное исследование состава и строения веществ и температуры газов**
- 12. Исследование микроколичеств и малых объёмов веществ**
- 13. Изучение поверхности и адсорбции**
- 14. Исследование динамических процессов**
- 15. Изомерия, таутомерия, внутреннее вращение**
- 16. Фазовые переходы и т.д.**

ЗАКОНЫ ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА

Относительное количество поглощенного света не зависит от интенсивности падающего излучения; все последующие слои среды поглощают равные доли прошедшего через них света. (Закон Бугера-Ламберта)



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

A - absorbance

D - оптическая плотность

$I = I_0 e^{-k'l}$ (Бугер, 1729 г., часто приписывают Ламберту)

Бер, 1862 г. $D = kcl$

$$D = \varepsilon cl$$

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

$$\ln \frac{I_0}{I} = k'l \quad \log \frac{I_0}{I} = kl \quad k=0,4343k'$$

$$D = kl$$

Если $l=1$ см, $c=1$ моль/л, то $k=\varepsilon$

ε - молярный коэффициент поглощения

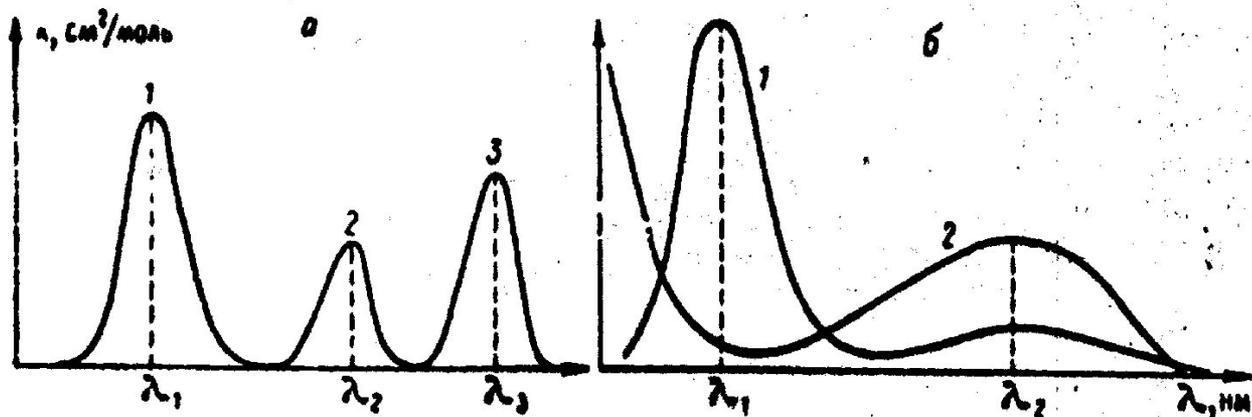
КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

$$D = \varepsilon c l = \log \frac{I_0}{I}$$

1. Проверка соблюдения закона Ламберта-Бера
2. Наименьшие ошибки измерения при работе в области 20-80% поглощения.
3. Поглощение лучше измерять в максимуме полосы поглощения.
4. Необходимо знать величины ε для данной длины волны.

$$c = \frac{D}{\varepsilon l}$$

АНАЛИЗ СМЕСЕЙ



Схематическое представление спектров поглощения смеси веществ:

а - спектры веществ 1, 2 и 3 не перекрываются.

Б – спектры веществ 1 и 2 перекрываются во всей исследуемой области.

Анализ смесей.

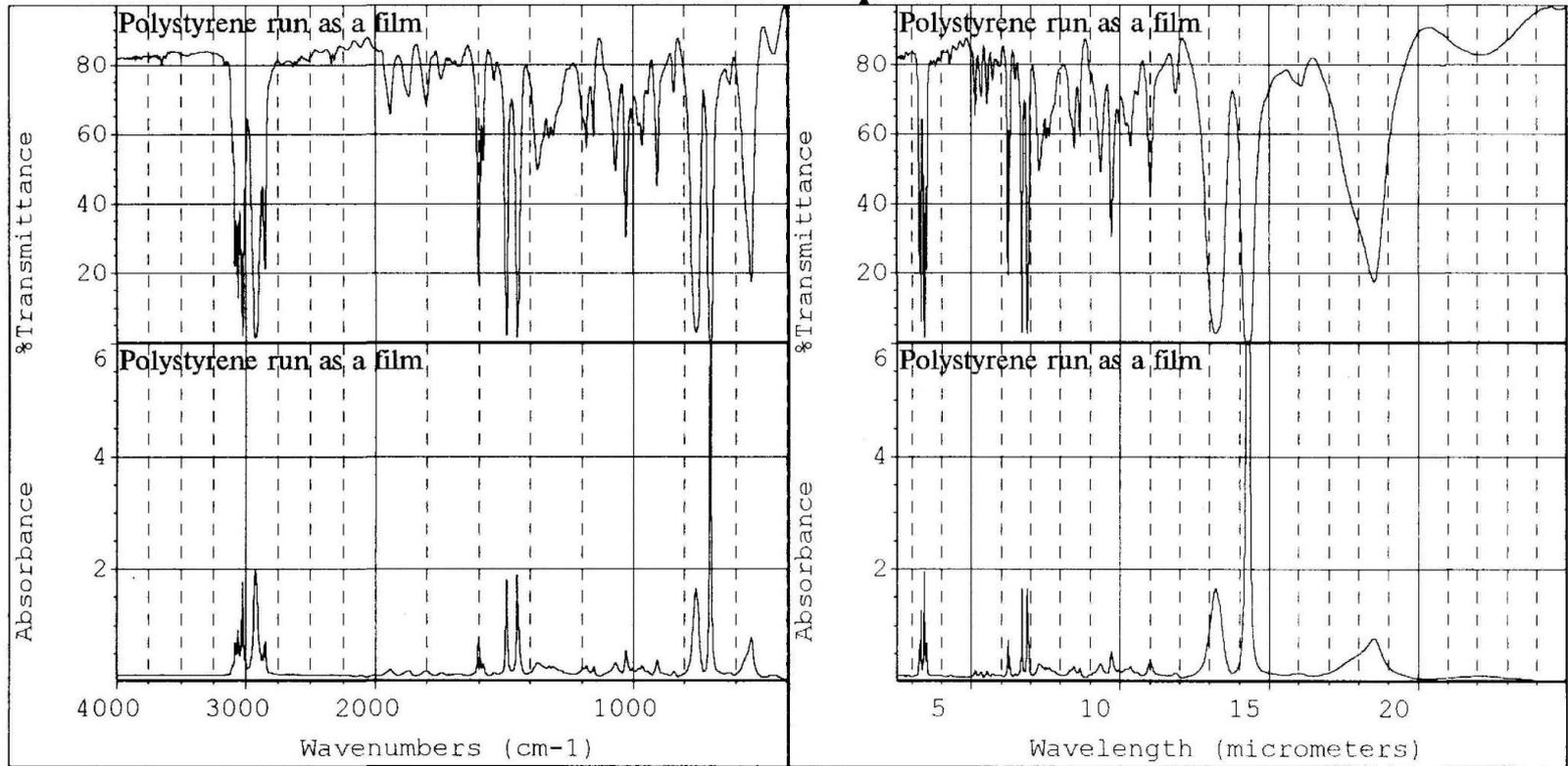
$$D^{\lambda_1} = \varepsilon_1^{\lambda_1} c_1 l + \varepsilon_2^{\lambda_1} c_2 l$$

$$D^{\lambda_2} = \varepsilon_1^{\lambda_2} c_1 l + \varepsilon_2^{\lambda_2} c_2 l$$

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

ИЗОБРАЖЕНИЕ СПЕКТРОВ

ИК-спектры



УФ-спектры

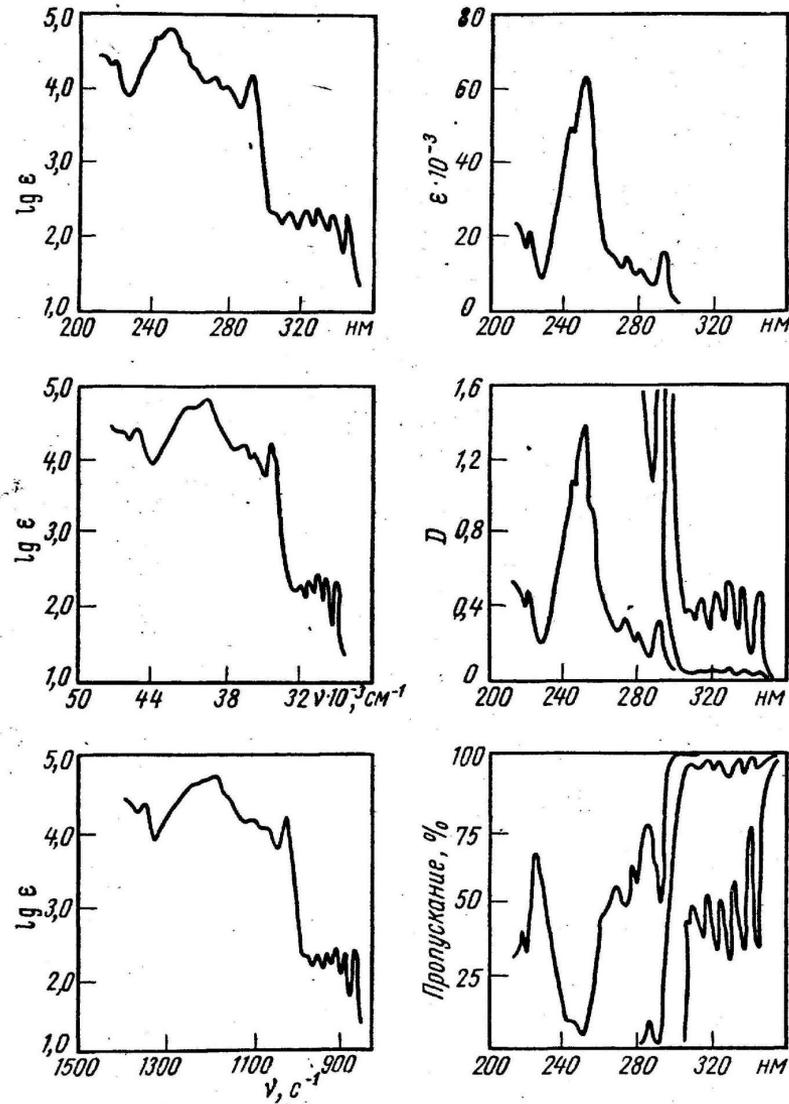
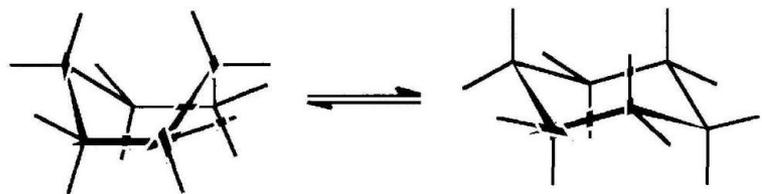
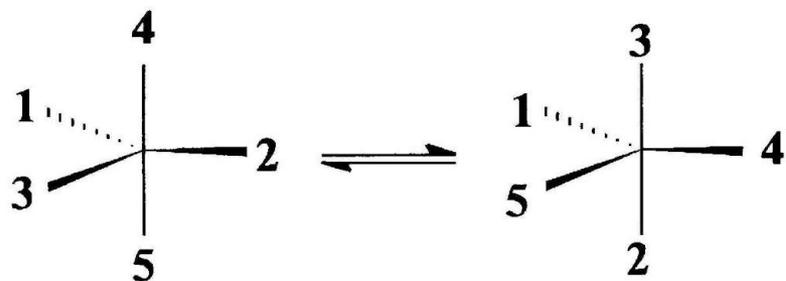


Рис. 1.1. Электронный спектр поглощения фенантрена в различных координатах

Динамические процессы:



Водородная связь

Псевдовращение Берри

**Конформационная
изомерия**

Характеристические времена

ЯМР

$10^{-3}-10^{-5}$ с

ИК-спектроскопия

$10^{-10}-10^{-12}$ с

УФ-спектроскопия

10^{-15} с