

Р. Драго

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ХИМИИ

1



PHYSICAL METHODS IN CHEMISTRY

Saunders Golden Sunburst Series

RUSSELL S. DRAGO

University of Illinois, Urbana

W. B. SAUNDERS COMPANY

Philadelphia · London · Toronto

Р. Драго

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ХИМИИ

1

Перевод с английского
канд. хим. наук А. А. Соловьянова

Под редакцией
академика О. А. Реутова

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
МОСКВА 1981

Книга представляет собой современное пособие, с помощью которого химики самых различных специальностей смогут овладеть основами практически всех физических методов исследования структуры химических соединений и их реакционной способности, а также научиться применять их для структурного и количественного анализа. Автор известен советскому читателю по книге «Физические методы в неорганической химии» (М.: Мир, 1967).

В русском переводе книга издается в двух томах. В томе I изложены теория групп и теория молекулярных орбиталей, вопросы симметрии, общие вопросы спектроскопии, электронная, абсорбционная, колебательная и вращательная спектроскопии и спектроскопия ЯМР.

Предназначена для широкого круга научных работников, преподавателей и студентов химических и химико-технологических высших и средних учебных заведений.

Редакция литературы по химии

2603040000

Д $\frac{20503-084}{041(01)-80}$ 84-80

© 1977 by W. B. Saunders Company
© Перевод на русский язык, «Мир», 1980

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

На протяжении всей истории химии перед учеными неизменно возникала необходимость знать, какие химические соединения находятся в колбе, реторте или пробирке, каковы их структура и свойства, во что и как быстро они превращаются при заданных условиях. Простые качественные или количественные химические методы очень скоро перестали удовлетворять исследователей: далеко не всегда удавалось объяснить поведение химического соединения исходя из его элементного состава и обнаруженных в нем функциональных групп. Один за другим стали разрабатываться методы, в которых исследуемое соединение (или соединения), находящееся в определенном агрегатном состоянии, зондируется электромагнитными излучениями различной частоты или пучками ускоренных элементарных частиц, а информация извлекается из характеристик излучения, прошедшего через вещество или отраженного им. В настоящее время к эти методам обращаются в первую очередь при исследовании структуры химических соединений и динамики их превращений. Нет необходимости говорить, что ученый-химик обязан хорошо ориентироваться в физических методах исследования, знать их возможности, сильные и слабые стороны, уметь применять их при решении стоящих перед ним задач. Неудивительно поэтому, что таким методам посвящено очень много работ и число их продолжает неуклонно расти, тем более что появляются новые методы, а старые постоянно совершенствуются.

Настоящая монография, написанная известным американским ученым профессором Расселом Драго на основе курса, читаемого им в Иллинойском университете, предназначена в первую очередь для студентов химических специальностей, хотя, безусловно, окажется полезной и для научных сотрудников, работающих в различных областях химии. Среди описанных в монографии методов — электронная, колебательная и вращательная спектроскопия, спектроскопия электронного парамагнитного резонанса, ядерного магнитного резонанса и ядерного квадрупольного резонанса, масс-спектрометрия, мессбауэровская спектроскопия и рентгеновская кристаллография, т.е. методы, хорошо проверенные практикой и доказавшие свою эффективность при решении многих проблем химии. Помимо этих классических методов читатель может познакомиться с относительно новыми, но уже прекрасно себя зарекомендовавшими — фотоэлектронной спектроскопией и ионным циклотронным резонансом.

В монографии наряду с разделами и главами чисто описательного характера, в которых приведены самые простые математические формулы, необходимые для понимания физической картины, имеются главы, насыщенные экспериментальным материалом, представляющие интерес только для узких специалистов. Познакомившись с книгой, читатель поймет, что ею нельзя пользоваться как пособием для овладения тем или иным физическим методом, так как практически во всех случаях автор ограничивается описанием принципа действия метода, не касаясь устройства прибора или методики эксперимента. Но внимательно прочитав монографию и проделав имеющиеся в конце каждой главы многочисленные упражнения, он научится интерпретировать спектральные данные, полученные любым из описанных методов, и понимать физические явления, которые они отражают. Для знакомства с практической стороной необходимо обратиться к другим публикациям, на которые автор добросовестно ссылается.

Огромным достоинством книги, отличающим ее от многих подобных изданий, является то, что Р. Драго объединил и систематизировал основной материал с точки зрения представлений о молекулярной симметрии и широко использовал аппарат теории групп. Специально с этой целью в книгу введены главы, посвященные чисто математическим аспектам симметрии. Наконец, следует отметить, что большинство примеров, приведенных автором для иллюстрации применений описанных методов, взяты из химии комплексов ионов переходных металлов, переживающей бурный рост в связи с широкими практическими возможностями, обнаруженными в последние десятилетия.

Остается надеяться, что монография Р. Драго не останется незамеченной советским читателем и принесет ему большую пользу.

О. А. Реутов

ПРЕДИСЛОВИЕ

Повторное издание моей книги «Физические методы в неорганической химии» было продиктовано несколькими причинами. Со времени первого издания значительно возрос уровень математической подготовки основных читателей этой книги — студентов старших курсов и студентов-дипломников. Значительная часть материала первых трех глав первого издания включается ныне в курсы общей химии, поэтому указанные главы были заменены изложением теории групп и теории молекулярных орбиталей на значительно более высоком, чем ранее, уровне, что позволило на более высоком уровне изложить теорию спектральных методов. Таким образом повысилось качество помещенного в книге материала. Главы состоят из отдельных разделов, и при желании читатель может опустить те из них, которые насыщены математикой, и изучать только разделы, имеющие в основном прикладной характер.

Металлоорганическая химия возникла при слиянии классических органической и неорганической химии. Благодаря ей многие исследователи осознали, что применение физических методов дает нечто большее, нежели просто установление местоположения функциональной группы в молекуле. Соответственно область спектроскопии включает материал, который одинаково важен и для химиков-органиков, и для химиков-неоргаников. Эта книга должна отразить существующее единство. Более глубоким делением химии является деление на системы, в которых есть неспаренные d -электроны, и системы, в которых они отсутствуют. Материал настоящей книги составлен с учетом такого деления. Таким образом, читая ее, химик, интересующийся органическим или металлоорганическим синтезом, может опустить гл. 9—12. Для того чтобы подчеркнуть широту охвата материала в книге, ее название было заменено на «Физические методы в химии».

Материала в книге больше, чем реально может охватить односеместровый курс. Поэтому некоторые из методов, которые используются реже, чем ЯМР, ЭПР, ИК- и УФ-спектроскопия, представлены только в виде основ, и студенты могут изучать их в качестве факультативов.

Как и в первом издании, через всю книгу проходит мысль, что химики, не имеющие серьезной математической подготовки, должны изучать применение спектральных методов, читая лишь, какие проблемы удалось решить с их помощью. Таким образом, много надежд в книге возлагается на описание примеров, иллюстрирующих, какой вид информации можно получить, применяя описанные методы. Всякий раз при выборе примеров применения данного метода я обращаюсь к своей собственной практике.

поскольку знаком с деталями работы. По мере возможности я стараюсь избегать описания тех случаев применения спектроскопии, в которых, по моему мнению, больше предположений, чем надежной информации. Надеюсь, что знакомство с материалом этой книги позволит дать правильную оценку таким предположениям или по крайней мере настроит читателя на более критический лад. Считаю, что это было одним из главных достоинств предыдущего издания.

Настоящая книга написана автором на основании его представлений о том, каким должен быть курс физических методов. Он чрезвычайно признателен лицам, оказавшим ему помощь в разработке этого материала, — ассистентам и студентам. В связи с этим достойны особого упоминания Дэвид Мак-Миллан, Роберт Ричмен, Бен Товрог и Том Кючлер. Профессора Дэвид Хендриксон и Джек Нортон прочитали всю рукопись, и я многим обязан им за многие ценные замечания. Я испытываю глубокую признательность Стюарту Тобиасу за сделанные им замечания по поводу гл. 1—6 и Линн Белфорд — по поводу главы, посвященной методу ЭПР. Профессор Чарльз Рут и его студенты (1976 г.) в Бакнелле внесли много предложений относительно материала гл. 1—7. Я благодарен Данте Гаттеши за его вклад в раздел, посвященный модели углового перекрытия. При рецензировании этой книги огромная работа была проделана Джей Фридмен из издательства «Сондерс», значительные усилия в этом направлении были приложены со стороны Джона Вонделинга. И наконец, я приношу извинения моей жене и моим детям за то, что так много времени отдал химии, вместо того чтобы проводить его с ними, и благодарю их за поддержку и отсутствие эгоизма.

Рассел С. Драго

1. СИММЕТРИЯ И ТОЧЕЧНЫЕ ГРУППЫ

1.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИММЕТРИИ

Невозможно обойтись без представлений о симметрии, занимаясь исследованиями в области химической реакционной способности, электронной структуры и спектроскопии. Стало привычным описывать структуры молекул в терминах симметрии, которой эти молекулы обладают. Уже на протяжении многих лет спектроскописты описывают молекулярные колебания в терминах симметрии. Применение современных спектральных методов для определения структуры требует знания свойств симметрии. Мы будем в основном заниматься описанием симметрии изолированной молекулы, так называемой точечной симметрией. Точечная симметрия имеет отношение к ряду операций, трансформирующих систему относительно общей точки, которая, как правило, оказывается центром масс молекулы.

Если молекула имеет две или более неразличимые ориентации в пространстве, то она обладает *симметрией*. Для того чтобы показать две возможные ориентации молекулы водорода, на рис. 1.1 пометим эквивалентные атомы водорода штрихом и двумя штрихами. Тогда, действительно, два атома водорода неразличимы, две ориентации эквивалентны, и молекула обладает симметрией. Две ориентации, изображенные на рис. 1.1, можно получить, поворачивая молекулу на 180° вокруг оси, проходящей через центр связи водород – водород перпендикулярно ей.

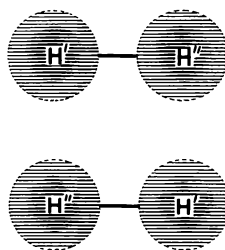


Рис. 1.1. Эквивалентные ориентации для молекулы H_2 .

Это вращение называется *операцией симметрии*, а ось вращения носит название *элемента симметрии*. Термины «элемент симметрии» и «операция симметрии» нельзя путать или использовать как равнозначные. Элементом симметрии является линия, точка или плоскость, относительно которых производится операция симметрии. Операция может быть определена только по отношению к элементу, а существование элемента можно показать только путем проведения операции симметрии.

Чтобы убедиться в существовании симметрии, можно провести простой тест. Если вы посмотрите на структуру, затем отвернетесь и кто-нибудь проведет у вас за спиной операцию симметрии, то при повторном взгляде на эту структуру вы не должны определить, какая операция была проведена. Операции симметрии молекул образуют группу и поэтому доступны теоретико-групповому анализу. Овладение материалом настоящей главы имеет существенное значение для понимания большей части материала этой книги.

1.2. ЭЛЕМЕНТЫ СИММЕТРИИ

Мы рассмотрим пять типов элементов точечной симметрии: 1) центр симметрии (центр инверсии), 2) тождественное преобразование, 3) ось вращения, 4) зеркальная плоскость и 5) зеркально-поворотная ось. Операции симметрии, соответствующие этим элементам, будут определены в ходе дальнейшего обсуждения каждого элемента.

Центр симметрии, или центр инверсии

Молекула имеет центр симметрии, или центр инверсии, если каждый ее атом при движении по прямой линии, проходящей через этот центр, встретит на равном расстоянии от центра по другую его сторону такой же атом. Если атом кислорода А иона гипонитрита (рис. 1.2) движется через



Рис. 1.2. Центр симметрии иона гипонитрита.

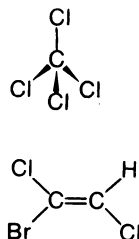


Рис. 1.3. Отсутствие центра симметрии в молекулах CCl_4 и $\text{HCCl}=\text{CBrCl}$.

центр инверсии, он встретит другой атом кислорода В. То же должно произойти и с атомом кислорода В, а также с обоими атомами азота, если у молекулы есть центр симметрии. Если мы поместим центр симметрии в начало системы координат, то соответствующая этому элементу симметрии операция будет состоять в изменении координат каждого атома (x, y, z) на координаты ($-x, -y, -z$). В центре инверсии может находиться самое большее один атом, а каждому другому атому молекулы должен соответствовать такой же атом по другую сторону от центра симметрии. Ни одна из молекул, изображенных на рис. 1.3, ни любая другая тетраэ-

дрическая молекула не имеют центра инверсии. Центр инверсии можно обнаружить также в 1,4-диоксане, тетрацианоникелате (II), *транс*-дихлорэтилене и *транс*-дихлоротетраамминкобальте (III). У молекулы $\text{HCCl} = \text{CHBr}$ (*цис* или *транс*) центра симметрии нет, поскольку операция инверсии над атомами брома или водорода не приводит к их совмещению. Если молекула в целом обладает центром симметрии, то при операции инверсии все ее точки должны инвертироваться одновременно. Для обозначения центра инверсии используется символ i .

Тождественное преобразование

При операции тождественного преобразования никаких изменений с молекулой не происходит. Очевидно, что в результате этой операции ориентация молекулы остается не только эквивалентной, но также и идентичной. Таким образом, если даже аналогичные атомы и помечены штрихом или двумя штрихами либо другими значками, никаких изменений зарегистрировать не удастся. Этот элемент симметрии есть у всех молекул; обозначается он символом E . Операция тождественного преобразования выглядит пока тривиальной, но, как мы увидим в разделе, посвященном теории групп, ее концепция необходима для того, чтобы можно было оперировать с элементами симметрии в рамках математического аппарата теории групп.

Ось вращения

Если в молекуле можно провести воображаемую ось, вращение вокруг которой приводит к эквивалентной (т. е. неотличимой от первоначальной) ориентации, то говорят, что эта молекула обладает осью вращения. Элемент симметрии, который в начале главы рассматривался для молекулы водорода, и есть ось вращения. Обычно этот элемент называют *собственной осью вращения*. Относительно единственной оси вращения можно провести несколько операций симметрии. Если молекула может занимать n различных эквивалентных положений относительно оси вращения, то говорят, что эта ось имеет порядок n . Например, рассмотрим ось, проходящую через центр атома бора в молекуле BCl_3 перпендикулярно плоскости молекулы. При вращении вокруг этой оси, совершаемом, как принято, по часовой стрелке, через каждые 120° можно дважды получить эквивалентную ориентацию. С учетом начальной ориентации мы имеем три различные эквивалентные ориентации (рис. 1.4). Порядок n этой оси равен трем, так как, чтобы вернуться к исходному положению, нужно совершить три поворота. В таком случае говорят, что молекула имеет ось вращения третьего порядка, и обозначают ее символом C_3 . Поворот молекулы на угол $2\pi/n$ (т. е. на 120°) приводит к эквивалентным ориентациям, а n операций, восстанавливающих исходную ориентацию, называют операциями *тождественного преобразования*. Символ C_3^2 применяют для обозначения поворота на 240° вокруг оси C_3 . Операция C_3^2 идентична вращению против часовой стрелки на 120° , что обозначают символом C_3^- . Очевидно, что

ось, проходящая через центр молекулы бензола перпендикулярно ее плоскости, является осью шестого порядка C_6 . Поскольку $n = 6$, шесть поворотов на 60° ($360^\circ/n$) приводят к шести эквивалентным ориентациям. Последующее изучение молекулы BCl_3 показывает отсутствие центра симметрии и наличие трех дополнительных осей вращения второго порядка C_2 , показанных на рис. 1.5. Одну из таких осей, выбранную произвольно, обозначают C_2 , две другие — C_2' и C_2'' . Если $n = 1$, при повороте

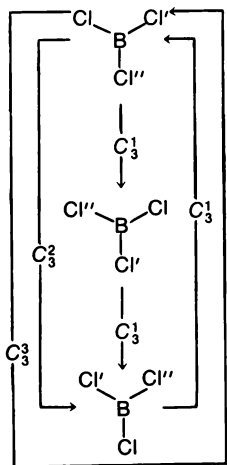


Рис. 1.4. Результаты вращения вокруг оси третьего порядка молекулы BCl_3 .

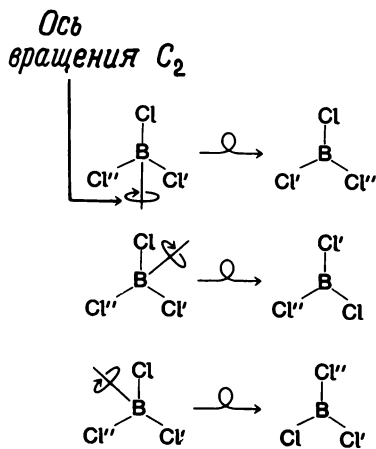


Рис. 1.5. Результаты вращения вокруг трех осей второго порядка молекулы BCl_3 . Поворот на 180° как по часовой стрелке, так и против приводит к одному и тому же результату.

молекулы на 360° должна получаться эквивалентная (а в этом случае тождественная) ориентация. Говорят, что молекула не обладает симметрией, если у нее нет иных элементов симметрии, помимо тождественного преобразования.

Наличие оси вращения порядка n говорит о существовании n операций: $C_n, C_n^2, C_n^3, \dots, C_n^{n-1}, C_n^n$. Более того, операция C_4^2 эквивалентна операции C_2 , операция C_6^2 — операции C_3 , а операция C_n^n есть операция тождественного преобразования. *Ось вращения молекулы высшего порядка называется главной осью молекулы.* Если все оси C_n эквивалентны, любую из них можно выбрать в качестве главной оси.

На рис. 1.6 показана ось вращения молекулы H_2 , для которой $n = \infty$. Ось вращения C_∞ (на рисунке ее нет) перпендикулярна оси связи и проходит через ее центр. Таких осей бесчисленное множество. Очевидно также, что молекула бензола имеет шесть осей второго порядка, лежащих в плоскости молекулы. Три из них проходят через пары противоположно лежащих атомов углерода, три другие — через центры $C - C$ -связей.

Молекула ClF_3 показана на рис. 1.7. Ее структурой является по существу тригональная бипирамида с двумя неподеленными парами электронов в экваториальной плоскости и двумя атомами фтора, сдвинутыми к экваториальному фтору. Эта молекула имеет только одну ось вращения C_2 (рис. 1.7). Читатель должен сам убедиться в отсутствии симметрии относительно осей, показанных штриховыми линиями.

По многим причинам удобно привязывать молекулу и ее элементы симметрии к декартовой системе координат, причем в дальнейшем будет

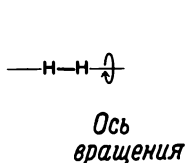
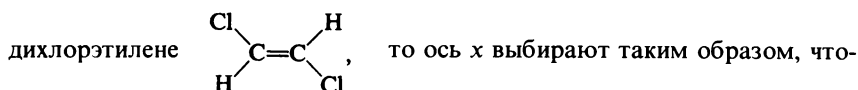


Рис. 1.6. Ось C_∞ в молекуле H_2 .



Рис. 1.7. Ось симметрии в молекуле ClF_3 .

использоваться правая система. Движение от y к x рассматривается как вращение с положительным знаком. Центр масс молекулы при этом помещают в начало координат. Если у молекулы имеется только одна ось симметрии, то она совпадает с осью z , если же осей несколько, то главной осью молекулы считают ту, которая совпадает с осью z . Если молекула имеет несколько осей высшего порядка, то за главную принимают ту ось, которая проходит через наибольшее число атомов. Если молекула плоская и ось z лежит в плоскости молекулы (как, например, в молекуле воды), за ось x выбирается ось, перпендикулярная плоскости. Если молекула плоская и ось z перпендикулярна ее плоскости, как, например, в *транс*-



бы она проходила через наибольшее число атомов. В *транс*-дихлорэтилене ось x проходит через два атома углерода.

Зеркальная плоскость, или плоскость симметрии

Если в молекуле существует плоскость, которая делит ее на две половины, являющиеся зеркальными отражениями одна другой, то молекула обладает элементом симметрии, который называется *зеркальной плоскостью*. Зеркальная плоскость не может лежать вне молекулы, она обязана проходить через нее. Для того чтобы описать операцию зеркального отражения, можно поступить следующим образом: выбрать плоскость, опустить перпендикуляр от каждого атома на эту плоскость и поместить атом на продолжение перпендикуляра по другую сторону плоскости на таком же расстоянии от нее. Если после проведения описанной операции

будет получена эквивалентная конфигурация, эта плоскость выбирается в качестве плоскости симметрии. Отражение от зеркальной плоскости показано на рис. 1.8. Линейная молекула имеет бесконечное множество зеркальных плоскостей.

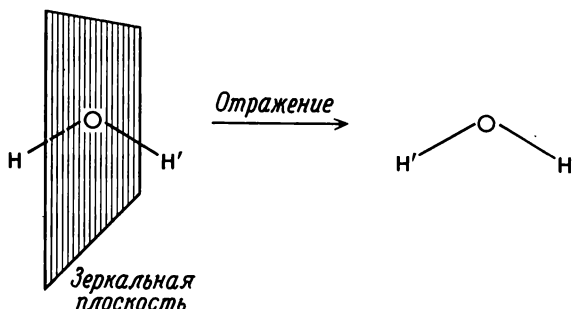


Рис. 1.8. Операция отражения от зеркальной плоскости (σ) молекулы H_2O .

Часто ось вращения лежит в плоскости симметрии (см., например, рис. 1.9), но известны примеры, когда это не так. Например, в тетраэдрической молекуле POBr_2Cl , изображенной на рис. 1.10, нет осей вращения,

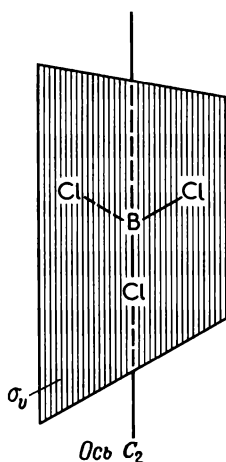


Рис. 1.9. Зеркальная плоскость в молекуле BCl_3 .

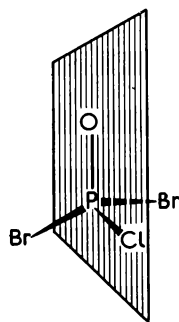


Рис. 1.10. Зеркальная плоскость в молекуле POBr_2Cl .

но есть зеркальная плоскость, в которой лежат атомы P, Cl и O. Вообще наличие плоскости симметрии обозначают символом σ . В молекулах, обладающих более чем одной зеркальной плоскостью (например, BCl_3), в качестве горизонтальной плоскости σ_h берется плоскость, перпендикулярная главной (оси вращения высшего порядка) оси. На рис. 1.9 пло-

скость бумаги есть σ_h , а три вертикальные плоскости σ_v (в каждой из двух других плоскостей, не показанных на рисунке, аналогично проведенной плоскости находится атом бора и один атом хлора) перпендикулярны σ_h .

Если молекула связана с системой координат, ось z всегда лежит в вертикальной плоскости (вертикальных плоскостях).

Некоторые молекулы имеют плоскости симметрии, содержащие главную ось, но ни одна из них не перпендикулярна осям C_2 . Эти плоскости делят угол между двумя осями C_2 (в плоскости xy) пополам, их называют *диэдрическими плоскостями* и обозначают символом σ_d . На рис. 1.14* показаны две плоскости σ_d . В некоторых молекулах существует более чем один набор зеркальных плоскостей, содержащих оси высшего порядка. Например, в PtCl_4^{2-} один набор включает плоскости xz и yz (z является осью четвертого порядка, а оси связей $\text{Cl} - \text{Pt} - \text{Cl}$ — осями x и y), а другой набор делит пополам угол между осями x и y . Первый набор, включающий четыре атома хлора, для удобства обозначают σ_v , а последний — σ_d . Диагональную плоскость всегда выбирают так, чтобы она пересекала оси x , y или z или оси второго порядка молекулы.

Зеркально-поворотная ось; несобственные вращения

Эта операция включает вращение вокруг оси с последующим отражением от зеркальной плоскости, которая перпендикулярна оси вращения, или наоборот (т.е. вращение — отражение эквивалентно отражению — вращению). Если в результате этих двух операций появляется эквивалентная структура, то говорят, что молекула обладает зеркально-поворотной осью. Зеркально-поворотную ось иногда называют альтернантной осью, а операцию, соответствующую этому элементу симметрии, часто называют несобственным вращением. Для обозначения зеркально-поворотной оси пользуются символом S . Нижний индекс n в S_n указывает на поворот (по часовой стрелке) на $2\pi/n$.

Очевидно, если существуют ось C_n и перпендикулярная ей σ , то C_n и есть S_n . Теперь рассмотрим случай, когда при наличии S_n ни C_n , ни зеркальной плоскости, перпендикулярной C_n , по отдельности не существует. В заторможенной форме этана (рис. 1.11) связь $\text{C} - \text{C}$ определяет ось C_3 , но перпендикулярная ей зеркальная плоскость отсутствует. Однако если повернуть молекулу вокруг оси $\text{C} - \text{C}$ на 60° , а затем отразить ее в плоскости, перпендикулярной этой оси, то мы получим эквивалентную конфигурацию. Следовательно, существует ось S_6 , которая в то же время не является осью C_6 .

На рис. 1.12 штриховой линией обозначен элемент S_2 молекулы *транс*-дихлорэтилена. Нижний индекс указывает на два поворота по часовой стрелке на 180° . По определению S_2 эквивалентна i и обычно называется i .

На рис. 1.13 показана ориентация молекулы метана. Светлые кружки и квадратики изображают атомы водорода, находящиеся в плоскости, па-

* Это обстоятельство более подробно рассмотрено ниже.

параллельной плоскости бумаги и лежащей над ней, а черными значками обозначены атомы, лежащие под плоскостью бумаги. В плоскости бумаги, являющейся плоскостью отражения, лежит атом углерода. Операция C_4 является очевидной операцией. Операция отражения σ перемещает

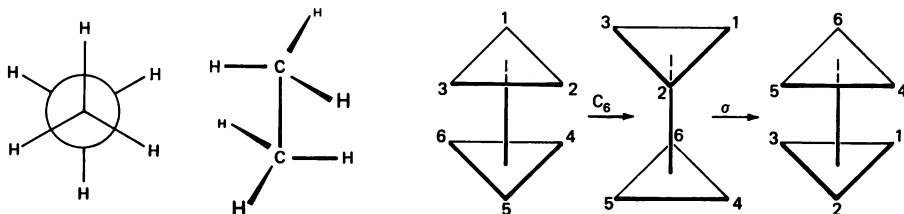


Рис. 1.11. Несобственная ось вращения в заторможенной форме этана.

атомы водорода, находящиеся под плоскостью, вверх и наоборот. На рисунке это соответствует замене черных квадратиков на светлые и светлых кружков на черные. Однако, поскольку все четыре атома водорода эквивалентны, исходная и конечная ориентации эквивалентны. Молекула имеет зеркально-поворотную ось четвертого порядка, обозначаемую S_4 . Эту

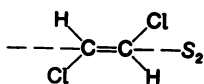


Рис. 1.12. Зеркально-поворотная ось симметрии.

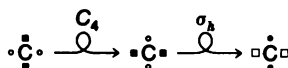


Рис. 1.13. Результаты операций C_4 и σ , перпендикулярной C_4 , над атомами водорода в молекуле CH_4 .

операцию можно повторить еще три раза (всего четыре раза), причем каждая операция обозначается S_4^1 , S_4^2 , S_4^3 и S_4^4 . Читатель должен сам убедиться, что S_4^2 эквивалентна операции C_2 . Следует также упомянуть, что молекула обладает двумя другими зеркально-поворотными осями (эти элементы симметрии имеют символы S' и S''). Операция S_4^3 эквивалентна вращению против часовой стрелки на 90° с последующим отражением и часто обозначается как S_4^- .

Далее мы рассмотрим, чем отличаются несобственные оси вращения четного и нечетного порядков. Если n четное, S_n^m приводит к набору S_n^1 , S_n^2 , S_n^3 , ..., S_n^n , который эквивалентен $C_n^1\sigma^1$, $C_n^2\sigma^2$, $C_n^3\sigma^3$, ..., $C_n^n\sigma^n$. (Отметим, что запись $C_n^n\sigma^n$ обозначает, что вначале происходит отражение, а затем вращение, тогда как запись $\sigma^n C_n^n$ говорит о том, что вначале происходит вращение, а затем отражение.) Если n нечетное, мы имеем соотношение $\sigma^n = \sigma$, а если n четное, то получаемое соотношение имеет вид $\sigma^n = E$. Последнее приводит к тождествам $S_n^n = C_n^n E = E$ и $S_n^m = C_n^m$.

Отметим, что из существования оси S_n четного порядка всегда вытекает наличие $C_{n/2}$, поскольку $S_n^2 = C_n^2\sigma^2 = C_{n/2}$.

Рассмотрим набор $S_6, S_6^2, S_6^3, S_6^4, S_6^5, S_6^6$, проведя операцию, описанную ниже для заторможенной структуры этана.

S_6 нельзя записать каким-либо иным способом

$$S_6^2 = C_6^2 \sigma^2 = C_3$$

$$S_6^3 = S_2 = i \text{ (ось } S_2 \text{ всегда равна } i)$$

$$S_6^4 = C_3^2$$

S_6^5 нельзя записать каким-либо иным способом

$$S_6^6 = E$$

Полный набор обычно записывают так:

$$S_6 \quad C_3 \quad i \quad C_3^2 \quad S_6^5 \quad E$$

Если n нечетное, то S_n^m приводит к набору $S_n, S_n^2, S_n^3, S_n^4, \dots, S_n^{2n}$. S_n при нечетном n требует, чтобы существовали C_n и перпендикулярная ей σ . Отметим, что операция S_n^m если n нечетное, эквивалентна $C_n^m \sigma^n = C_n^m \sigma = \sigma$. (Ср. это с S_n^n при четном n .)

В качестве примера рассмотрим S_3 . В этом случае прежде всего должно существовать отражение, приводящее к конфигурации, эквивалентной исходной (поскольку в молекуле есть σ). Далее вращение вокруг C_3 должно давать конфигурацию, соответствующую S_3^1 . Поскольку S_3^1 — операция симметрии молекулы, конфигурация после вращения вокруг C_3 должна быть эквивалентной исходной, и, таким образом, C_3 действительно существует. Вообще для любой операции S_n (при нечетном n) C_n также является операцией симметрии. Для наглядности рассмотрим операции S_5^m :

$$S_5 = C_5 \text{ и затем } \sigma$$

$$S_5^2 = C_5^2$$

$$S_5^3 = C_5^3 \text{ и затем } \sigma$$

$$S_5^4 = C_5^4$$

$$S_5^5 = \sigma$$

$$S_5^6 = C_5$$

$$S_5^7 = C_5^2 \text{ и затем } \sigma$$

$$S_5^8 = C_5^3$$

$$S_5^9 = C_5^4 \text{ и затем } \sigma$$

$$S_5^{10} = E$$

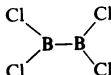
$$S_5^{11} = S_5 \text{ и т. д.}$$

Жирным шрифтом отмечены те операции S_5 , которые нельзя записать каким-либо иным путем в виде единственной операции. Таким образом, из существования S_n при нечетном n следует $2n$ операций.

В табл. 1.1 перечислены те основные понятия, которые были использованы нами при обсуждении операций и элементов симметрии.

Таблица 1.1

Элементы симметрии и операции симметрии

Операция симметрии	Элемент симметрии	Обозначение	Пример
Тождественное преобразование		E	Все молекулы
Отражение	Плоскость	σ	H_2O , BF_3 (плоская)
Инверсия	Точка (центр симметрии)	i	
Собственное вращение	Ось	C_n (n -го порядка)	NH_3 , H_2O
Несобственное ^a вращение (поворот на $2\pi/n$ с последующим отражением в плоскости, перпендикулярной оси)	Ось и плоскость	S_n (n -го порядка)	Этан, ферроцен (заторможенная структура)

^a Ферроцен имеет заторможенную структуру и обладает несобственной осью вращения S_{10} .

1.3. ТОЧЕЧНЫЕ ГРУППЫ

Каждую молекулу можно отнести к одной из точечных групп. Точечная группа представляет собой набор всех операций симметрии, которые можно провести над молекулой, принадлежащей к данной группе. Вначале рассмотрим элементы симметрии молекул, принадлежащих к некоторым самым распространенным простым точечным группам, и выведем ряд общих правил, позволяющих отнести молекулы к той или иной точечной группе.

Молекула, относящаяся к точечной группе C_n , имеет только один элемент симметрии — ось вращения n -го порядка. (Естественно, все молекулы имеют элемент E , и это будет учитываться в дальнейшем обсуждении.) Например, молекула *транс*-дихлорэтилена, обладающая горизонтальной зеркальной плоскостью, перпендикулярной оси вращения C_n , принадлежит к точечной группе C_{nh} . К точечной группе C_{nv} относятся молекулы, подобные молекулам воды и сульфурилхлорида, которые имеют n вертикальных зеркальных плоскостей, содержащих ось вращения, но не имеют горизонтальной зеркальной плоскости (горизонтальная плоскость по определению должна быть перпендикулярна оси вращения высшего порядка). Молекулы C_{2v} , H_2O и SO_2Cl_2 , содержат только одну ось враще-

ния и две плоскости σ_v . Молекулу относят к той точечной группе, которая включает все элементы симметрии молекулы. Например, H_2O , имеющую ось C_2 и две вертикальные плоскости, относят к точечной группе более высокого порядка C_{2v} (с большим числом элементов симметрии), а не к группе C_2 .

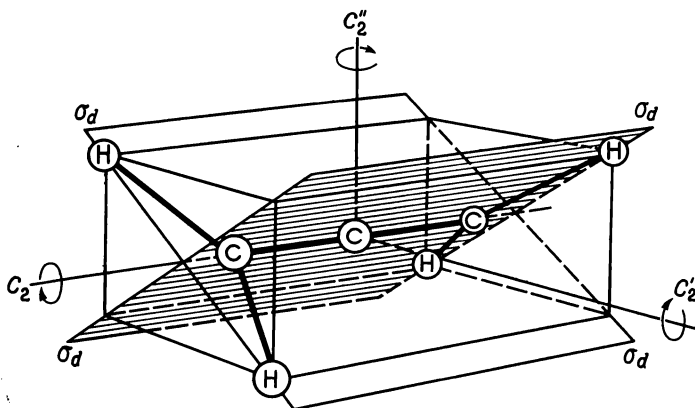


Рис. 1.14. Оси C_2 и две плоскости σ_d в молекуле аллена.

Символ D_n используется для обозначения точечной группы, которая в дополнение к оси C_n имеет n осей C_2 , перпендикулярных C_n . Таким образом, точечная группа D_n имеет большую симметрию (т. е. больше операций симметрии), чем группа C_n . Молекула D_n , которая имеет также горизонтальную зеркальную плоскость, перпендикулярную оси C_n , принадлежит к точечной группе D_{nh} и, следовательно, она будет иметь и n вертикальных зеркальных плоскостей. Если к элементам точечной группы C_{nv} добавить горизонтальную зеркальную плоскость, то в горизонтальной плоскости появятся n осей C_2 и возникнет точечная группа D_{nh} . Примером молекулы, принадлежащей к точечной группе D_{3h} , является молекула BCl_3 . В точечных группах D_{nh} плоскости σ_h перпендикулярны главной оси и содержат все оси C_2 . Каждая плоскость σ_v содержит главную ось и одну из осей C_2 .

Молекула D_n также может иметь плоскости σ_d , в которых находится главная (C_n) ось, но нет ни одной из перпендикулярных осей C_2 . Молекулу D_n с таким элементом симметрии обозначают D_{nd} . Эта молекула содержит ось n -го порядка и n осей второго порядка, перпендикулярных C_n , и, кроме того, n (вертикальных) плоскостей симметрии, делящих пополам углы между осями второго порядка и содержащих ось n -го порядка. В качестве примера молекулы, принадлежащей к точечной группе D_{2d} , можно привести аллен $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$. Некоторые из его элементов симметрии показаны на рис. 1.14. Два атома водорода у одного углеродного атома находятся в плоскости σ_d , перпендикулярной плоскости σ_d , содержащей два

атома водорода при другом углероде. На рисунке показаны также оси C_2 (главная ось помечена C_2 , а другие оси — C'_2 и C''_2) и диэдрические плоскости, содержащие главную ось. Две другие оси C_2 , C'_2 и C''_2 , перпендикулярные главной оси C_2 , образуют с диэдрическими плоскостями угол 45° . (Для того чтобы увидеть это, внимательно рассмотрите рисунок или даже постройте модель.)

В табл. 1.2 представлены элементы симметрии и примеры некоторых наиболее распространенных точечных групп. Читатель должен найти

Таблица 1.2

Элементы симметрии в некоторых распространенных точечных группах

Точечная группа	Элементы симметрии ^a	Пример
C_1	Симметрия отсутствует	SiBrClFI
C_2	Одна ось C_2	H_2O_2
C_{nh}	Одна ось n -го порядка и горизонтальная плоскость σ_h , которая должна быть перпендикулярна оси n -го порядка	<i>транс</i> - $C_2H_2Cl_2$ (C_{2h})
C_{2v}	Одна ось C_2 и две плоскости σ_v	H_2O , SO_2Cl_2 , $SiCl_2Br_2$
C_{3v}	Одна ось C_3 и три плоскости σ_v	NH_3 , CH_3Cl , $POCl_3$
D_{2h}	Три взаимно перпендикулярные оси C_2 , две плоскости σ_v , одна плоскость σ_h и центр симметрии	N_2O_4 (плоская)
D_{3h}	Одна ось C_3 , три оси C_2 , перпендикулярные оси C_3 ; три плоскости σ_v и одна плоскость σ_h	BCl_3
D_{2d}	Три оси C_2 , две плоскости σ_d и одна S_4 (совпадающая с одной осью C_2)	$H_2C=CH_2$
T_d	Три взаимно перпендикулярные оси C_2 , четыре оси C_3 , шесть плоскостей σ и три S_4 , содержащие ось C_2	CH_4 , $SiCl_4$

^a Все точечные группы имеют элемент тождественного преобразования.

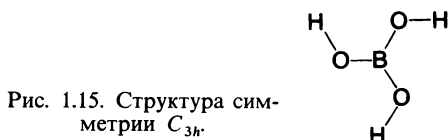
в этих примерах элементы симметрии, которые составляют каждую точечную группу, и убедиться в отсутствии других элементов. Напомним, что символом C обозначают молекулу, имеющую только одну ось вращения. Символ D_n указывает на n осей C_2 в дополнение к оси n -го порядка; например, точечная группа D_4 включает ось C_4 и четыре оси C_2 .

В монографии Герцберга* упоминается значительно большее количество точечных групп. Кроме точечных групп, приведенных в табл. 1.2,

* Herzberg G., Infrared and Raman Spectra, Van Nostrand, New York, 1945, p. 11.

распространена точечная группа O_h [к ней относятся молекулы, имеющие структуру правильного октаэдра (SF_6 , PCl_6^-)].

Важно сознавать, что хотя $CHCl_3$ имеет тетраэдрическую геометрию, но симметрия ее не является тетраэдрической, поэтому она принадлежит к точечной группе C_{3v} , а не к T_d . Тетрагональный комплекс *транс*-дихлоротетраамминкобальт(III) принадлежит к точечной группе D_{4h} (если не учитывать атомы водорода), а не к O_h . Пятихлористый фосфор принадлежит к точечной группе D_{3h} , а не к C_{3h} , поскольку три его оси C_2 перпендикулярны оси C_3 . Структура мономерной борной кислоты, изображенная на рис. 1.15 (считающаяся жесткой), служит примером точечной группы C_{3h} . Она имеет ось третьего порядка и плоскость σ_h , но у нее нет трех осей C_2 или плоскостей σ_v , необходимых для точечной группы D_{3h} .



В принципе можно классифицировать структуры, исходя из приведенных выше примеров, вместо того чтобы заниматься поиском возможных элементов симметрии, однако такой подход приводит к успеху далеко не всегда. Поэтому для классификации молекул по точечным группам был предложен* более разумный метод, нежели метод аналогий. Ниже описывается схема этого метода.

1) Определите, принадлежит ли молекула к одной из специальных точечных групп $C_{\infty v}$, $D_{\infty h}$, I_h , O_h или T_d . Группа I_h включает правильные додекаэдр и икосаэдр. К $C_{\infty v}$ или $D_{\infty h}$ принадлежат только линейные молекулы.

2) Если молекула не принадлежит ни к одной из специальных точечных групп, поищите собственную ось вращения. Если такая ось обнаружена, приступайте к операции (3). Если собственной оси вращения нет, ищите центр симметрии i или зеркальную плоскость σ . Если у молекулы есть i , она принадлежит к точечной группе C_i , если у молекулы есть зеркальная плоскость, молекула принадлежит к точечной группе C_s . Если у молекулы нет других элементов симметрии, кроме E , она относится к группе C_1 .

3) Найдите главную ось C_n . Посмотрите, есть ли зеркально-поворотная ось S_{2n} , совпадающая с главной осью. Если такой элемент существует, а других элементов, за исключением, возможно, i нет, молекула принадлежит к одной из точечных групп S_n (где n четное). Если есть и другие элементы или если элемент S_{2n} отсутствует, приступайте к операции (4).

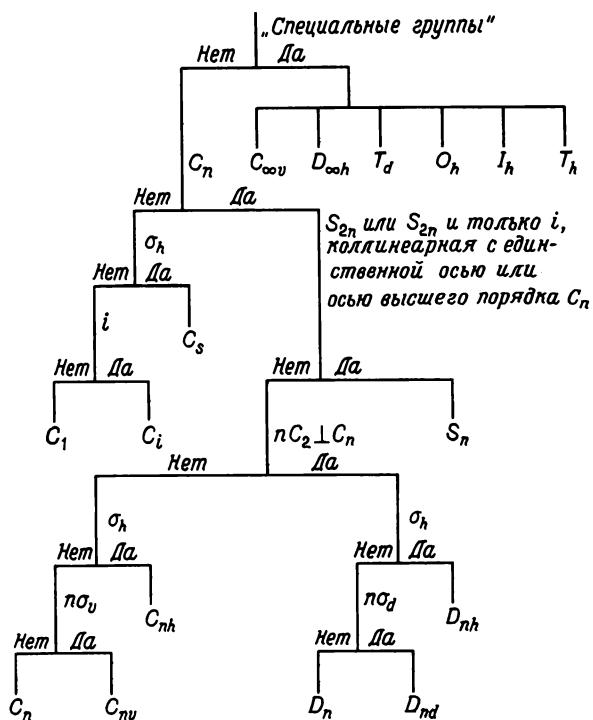
* Cotton F. A., Chemical Applications of Group Theory, Wiley, New York, 1971, p. 45.

4) Поищите набор из n осей второго порядка, лежащих в плоскости, перпендикулярной C_n . Если такой набор обнаружен, молекула принадлежит к одной из точечных групп D_n , D_{nh} или D_{nd} . Приступайте тогда к операции (5). Если таких осей обнаружить не удалось, молекула должна принадлежать либо к C_n , C_{nh} , либо к C_{nv} . Приступайте к операции (6), пропустив стадию (5).

5) Если вы дошли до этой стадии, молекулу следует отнести к точечным группам D_n , D_{nh} или D_{nd} . Если у молекулы есть элемент симметрии σ_h , она принадлежит к D_{nh} . Если такого элемента нет, ищите набор из n плоскостей σ_d , наличие которых позволит отнести молекулу к D_{nd} . Если отсутствуют и σ_d и σ_h , молекула принадлежит к D_n .

6) Если вы дошли до этой стадии, молекулу следует отнести к C_n , C_{nh} или C_{nv} . Если у молекулы есть σ_h , точечной группой является C_{nh} . Если σ_h отсутствует, ищите набор из n плоскостей σ_v , наличие которого позволяет поместить молекулу в C_{nv} . Если у молекулы нет ни σ_v , ни σ_h , она относится к точечной группе C_n .

Следующая диаграмма иллюстрирует описанную операцию отнесения молекулы к одной из точечных групп:



1.4. ПРОСТРАНСТВЕННАЯ СИММЕТРИЯ

Для описания симметрии расположения атомов в кристалле (что существенно в рентгеноструктурном анализе) необходимы два дополнительных элемента симметрии: 1) плоскость скольжения и 2) винтовая ось, соответствующие комбинациям операций точечных групп и поступательного движения. Пространственная группа является набором операций симметрии, относящихся к трехмерному пространству. Плоскость скольжения показана на рис. 1.16. Элемент (изображенный в виде запятой) смещается на часть размера элементарной ячейки (в нашем случае эта часть

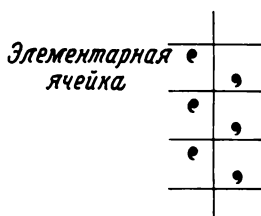


Рис. 1.16. Плоскость скольжения. (Хвосты запятых направлены к плоскости бумаги.)

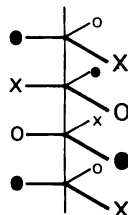


Рис. 1.17. Винтовая ось.

составляет 0,5) и отражается. (Элементарная ячейка представляет собой наименьшую повторяющуюся единицу кристаллической решетки.) Запятая должна лежать в плоскости, перпендикулярной плоскости бумаги, а хвосты всех запятых должны быть обращены к плоскости бумаги.

Винтовая ось изображена на рис. 1.17. Каждое положение сверху вниз вдоль оси соответствует повороту на 120° и одновременно смещению параллельно оси. Такая ось является осью третьего порядка. В других структурах обнаружены углы поворота на 90° , 60° и т. д. Существуют 230 пространственных групп. Все они важны в рентгеноструктурном анализе и будут более подробно рассмотрены в соответствующей главе.

1.5. НЕКОТОРЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ ПОНЯТИЙ СИММЕТРИИ

Произведения или комбинации операций симметрии

Произведение любых двух операций симметрии, определяемое как их последовательное применение, должно быть операцией симметрии. Поэтому произведение операций C_2 и σ_v' , производимых над молекулой симметрии C_{2v} (например, H_2O), представляет собой σ_v . (Напомним, что ось C_2 является осью z , молекула лежит в плоскости yz , а плоскость yz есть плоскость σ_v' .) Это можно записать так:

$$C_2 \times \sigma_v' = \sigma_v$$

или

$$C_2\sigma_v' = \sigma_v$$

Вместо термина *произведение* описанную выше операцию лучше характеризует термин *комбинация* (или композиция). Порядок записи операции (т. е. слева направо) обратен порядку, в котором они выполняются. В приведенном выше примере операция σ_v' осуществляется первой, а затем следует операция C_2 , что дает тот же самый результат, что и операция σ_v . Вообще конечный результат зависит от порядка выполнения операций, однако в некоторых случаях это не так. Если результат двух операций не зависит от порядка их выполнения (например, $C_2\sigma_v' = \sigma_v C_2$), говорят, что два элемента симметрии C_2 и σ_v' *коммутируют*. В молекуле D_{3d} (см., например, рис. 1.4) операции C_3 и σ_v не коммутируют, т. е.

$$C_3\sigma_v \neq \sigma_v C_3$$

Эквивалентные элементы симметрии и эквивалентные атомы

Если элемент симметрии A можно перевести в элемент симметрии B под действием операции, соответствующей элементу X , тогда говорят, что A и B *эквивалентны*. Если мы определим X^{-1} как операцию, обратную операции X (например, вращение против часовой стрелки вместо вращения по часовой стрелке), тогда X^{-1} будет переводить B обратно в A . Более того, если A можно перевести в C , тогда должна существовать операция симметрии (или последовательность операций симметрии), которые переводят B в C , поскольку B может быть переведен в A . В таком случае говорят, что элементы A , B и C образуют *эквивалентный набор*.

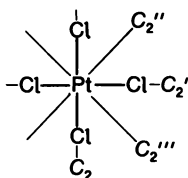


Рис. 1.18. Эквивалентные элементы симметрии и эквивалентные атомы в молекуле $PtCl_4^{2-}$.

Любой набор элементов симметрии, выбранных таким образом, что любой член этого набора может быть переведен в каждый другой член путем выполнения некоторой операции симметрии, называется набором *эквивалентных* элементов симметрии. Такой набор элементов называют *классом*. Чтобы изложение было более понятным, рассмотрим плоскую молекулу $PtCl_4^{2-}$, показанную на рис. 1.18. Эквивалентный набор образуют как оси C_2' и C_2 , так и оси C_2'' и C_2''' . Однако C_2' не эквивалентна C_2'' , поскольку молекула не обладает операцией симметрии, переводящей одну ось в другую.

Эквивалентные атомы в молекуле определяются как атомы, которые можно обменять один на другой с помощью операции симметрии, которой обладает молекула. Соответственно все атомы хлора в $PtCl_4^{2-}$ (рис. 1.18) и все атомы водорода в метане, бензоле, циклопропане или эта-

не эквивалентны. Не все атомы фтора в газообразном PF_5 (структура тригональной бипирамиды) эквивалентны, но они образуют два набора эквивалентных атомов, один из которых включает три экваториальных атома фтора, а другой — два аксиальных атома фтора. Эти соображения очень важны при обсуждении предмета ядерного магнитного резонанса, поскольку при благоприятных условиях неэквивалентные атомы дают в спектре отдельные пики.

Оптическая активность

Если зеркальное отражение молекулы не может быть наложено на оригинал, молекула оптически активна; если такое наложение осуществить удастся, то молекула оптически неактивна. Под зеркалом в таком случае понимают отражатель, лежащий вне молекулы, и отражение дает изображение всей молекулы. В случае сложных молекул наглядное представление процесса наложения затруднительно. Поэтому мы должны иметь основанный на симметрии критерий для установления существования оптически активных изомеров. Любая молекула, которая не имеет несобственной оси вращения, называется диссимметричной, а оптически активные молекулы должны быть диссимметричными. Часто приходится сталкиваться с недостаточно точным определением оптической изомерии: у молекулы не должно быть плоскости или центра симметрии. Поскольку $S_1 = \sigma$ (S_1 — вращение на 360° с последующим отражением) и $S_2 = i$, если у молекулы нет несобственной оси вращения, то у нее не должно быть ни i , ни σ . Чтобы показать, что наше более раннее определение не было точным, необходимо найти молекулу, у которой нет ни i , ни σ , но которая обладает осью S_n и не является оптически активной. Такой молекулой является молекула 1,3,5,7-тетраметилциклооктатетраена, показанная на рис. 1.19. У этой молекулы нет ни плоскости, ни центра симметрии, но поскольку у нее есть ось S_4 , она оптически неактивна.

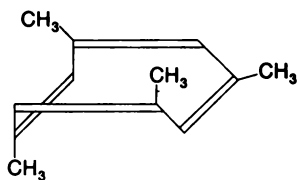


Рис. 1.19. Структура 1,3,5,7-тетраметилциклооктатетраена.

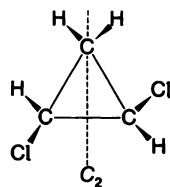


Рис. 1.20. *транс*-1,2-Дихлорпропан.

Диссимметричная молекула отличается от асимметричной молекулы, поскольку молекула последнего типа вообще не имеет никакой симметрии. Молекула *транс*-1,2-дихлорциклопропана, показанная на рис. 1.20, диссимметрична (ось S_n отсутствует) и поэтому оптически активна, но она не асимметрична, поскольку обладает осью C_2 .

Почти каждая молекула может существовать в оптически активной конформации. Однако, если вращение молекулы вокруг связи приводит к конформации с несобственной осью, то такая молекула не будет оптически активной. Если же конформация заморожена в форме, которая не имеет несобственной оси, может возникнуть оптическая активность.

В заключение мы можем сказать, что молекула, имеющая только ось C_n , будет диссимметричной и оптически активной. Если $n = 1$, молекула как диссимметрична, так и асимметрична; если $n > 1$, молекула диссимметрична. Если молекула обладает S_n при любом n , она не может быть оптически активной.

Дипольные моменты

Молекула обладает центром масс положительного заряда, который определяется положениями ядер. Если центр масс отрицательного заряда электронов находится в другой точке, молекула имеет дипольный момент, который выражается как произведение величины заряда на расстояние между центрами. Дипольный момент является векторной величиной, т. е. у него есть и значение, и направление. При фиксированной геометрии (т. е. для неколеблющейся молекулы) дипольный момент является нефлуктуирующим параметром молекулы. Поэтому, как и полная энергия, он должен оставаться постоянным при любой операции симметрии молекулы. Для того чтобы это было так, вектор дипольного момента должен совпадать с каждым из элементов симметрии.

Из этих основных положений имеется несколько следствий. Молекула с центром симметрии не должна иметь дипольного момента, поскольку вектор не может быть точкой, и любой вектор должен меняться при инверсии через центр. Молекула, обладающая более чем одной осью C_n , не должна иметь дипольного момента, поскольку вектор дипольного момента не может совпадать более чем с одной осью. Таким образом, дипольный момент могут иметь только молекулы следующих типов: молекулы с одной осью C_n ($n > 1$), молекулы с одной σ и без C_n , молекулы с C_n и плоскостями симметрии, включающими C_n , и молекулы без элементов симметрии. Во всех тех случаях, когда молекула обладает симметрией, направление вектора дипольного момента определено: он должен лежать во всех элементах симметрии молекулы.

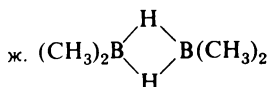
СПИСОК ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- Tinkham M.*, Group Theory and Quantum Mechanics, McGraw-Hill, New York, 1964.
Cotton F. A., Chemical Applications of Group Theory, 2nd Ed., Wiley-Interscience, New York, 1971.
Orchin M., Jaffé H. H., Symmetry, Orbitals, and Spectra, Wiley-Interscience, 1971.
Orchin M., Jaffé H. H., J. Chem. Educ., **47**, 246, 510 (1970).
Chisholm C. D. H., Group Theoretical Techniques in Quantum Chemistry, Academic Press, New York, 1976.
Пространственные группы описаны в работе *Donaldson J. D., Ross S. D.*, Symmetry and Stereochemistry, Wiley, 1972.

Упражнения

1. Произведите отнесение следующих молекул к соответствующим точечным группам, а для примеров «в»—«м» укажите все элементы симметрии, за исключением E :

- CoCl_4^{2-} ;
- $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$;
- цис*- $\text{CoCl}_4(\text{NH}_3)_2^-$ (без учета атомов водорода);
- C_6H_{12} (форма кресла);
- $\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{A} \cdot \text{B}$ (при *транс*-положении А и В по отношению к тригональной бипирамиде);
- PF_3 ;



- $\text{Cl}-\text{I}-\text{Cl}^-$
- и. плоская *цис*- PdCl_2B_2 (B =основание)
- к. плоская *транс*- PdCl_2B_2 (B =основание)
- л. заторможенная конфигурация C_2H_6
- м. ферроцен
2. а. В чем состоит отличие комплекса D_{2d} формулы MCl_4^- от комплекса T_d , т.е. какие элементы симметрии отличаются?
- б. Какие важные элементы симметрии, имеющиеся в точечной группе D_{3h} , отсутствуют в молекуле PF_3 ?
- в. Если каждая связь $\text{Ni}-\text{C}-\text{N}$ в плоской молекуле $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ является

не линейной, а изогнутой ($\text{Ni} \begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array}$), то к какой точечной группе следует отнести этот ион? Какие существенные элементы симметрии, имеющиеся в D_{4h} , отсутствуют в C_{4h} ?

г. Укажите, какие операции симметрии эквивалентны следующим произведениям точечной группы T_d :

$$1) S_4 \times S_4 = ? \quad 2) C_3 \times C_2 = ? \quad 3) \sigma_d \times C_2 = ?$$

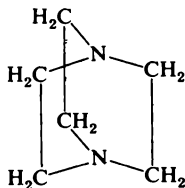
3. Имеет ли POCl_2Br зеркально-поворотную ось, совпадающую с осью связи $\text{P}-\text{O}$?

4. а. Поверните молекулу, показанную на рис. 1.14, на 180° вокруг оси S_4 и нарисуйте полученную структуру.

б. Определите местонахождение плоскости симметрии операции S_4 и укажите на структуре, получившейся после операции п. «а», положение всех атомов после отражения от плоскости. Укажите конечное положение каждого атома.

в. Является ли для этой молекулы операция S_2 операцией симметрии?

5. К какой точечной группе относится молекула триэтилендиамина, называемого также 1,4-диазабисцикло[2, 2, 2]октан, или dabco?

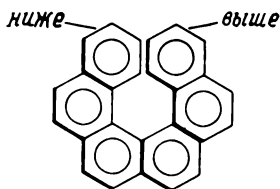


6. Отнесите PtCl_4^{2-} к точечной группе и отметьте местонахождение одного из элементов симметрии в каждом классе этой точечной группы.

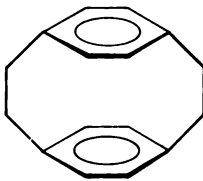
7. Определите точечную группу для каждой приведенной ниже молекулы и укажите, может ли данная молекула иметь дипольный момент:

а. трехлопастный пропеллер

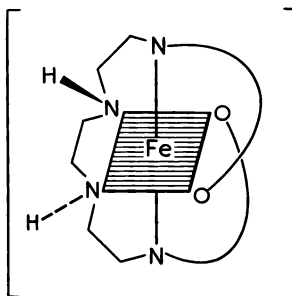
б. гексагелицен



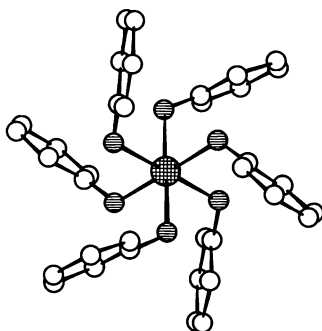
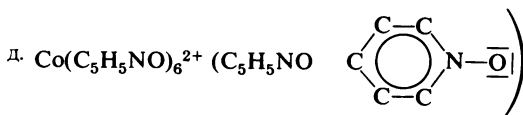
в. 2,2-циклофан



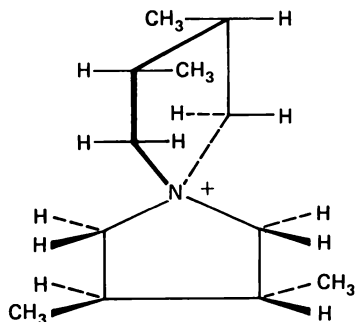
г. гексадентатный лиганд у атома Fe^{2+}



д. $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{NO})_6^{2+}$



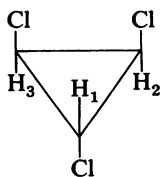
8. Является ли следующее соединение оптически активным?



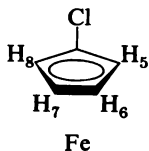
9. $\text{Cr}(\text{en})_3^{3+}$ (en = этилендиамин) принадлежит к точечной группе D_3 . Является ли он оптически активным? Почему?

10. Определите, к какой точечной группе относятся следующие молекулы и найдите эквивалентные атомы в этих молекулах:

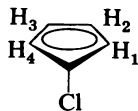
а. Имеет ли данная молекула эквивалентные протоны?



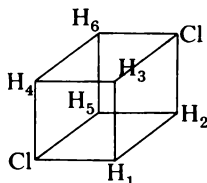
б. Какие протоны эквивалентны?



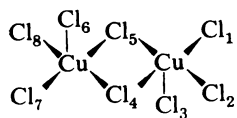
Fe



в. Какие протоны эквивалентны?



г. Какие Cl^- эквивалентны?



11. Определите местонахождение плоскостей σ_d в C_6H_6 . Эквивалентны ли они σ_v ? Почему?

2. ТЕОРИЯ ГРУПП И ТАБЛИЦЫ ХАРАКТЕРОВ

2.1. ВВЕДЕНИЕ

Теория групп является разделом алгебры и может быть использована для операций с некоторыми системами, если последние отвечают определенным требованиям. С помощью этого метода можно обработать много систем, представляющих интерес для химиков, и к концу настоящей главы вы только начнете ощущать его эффективность и возможности теории групп. Концепции теории групп мы будем часто использовать в других главах этой книги. Нам придется столкнуться с некоторыми абстрактными и на первый взгляд неуместными концепциями в ходе знакомства с этим разделом математики. Читателю нужно набраться терпения, что будет вознаграждено в дальнейшем.

Наиболее распространены два варианта применения теории групп.

а) Теория групп может быть использована для построения комбинаций симметрии. Если вы имеете некоторый базис, т.е. набор орбиталей или математических функций, принадлежащих молекуле, вы можете, используя теорию групп, построить линейные комбинации функций в этом базисе, отражающих симметрию молекулы. Например, с помощью теории групп можно предсказать формы молекулярных орбиталей, являющихся комбинацией атомных орбиталей. Такой подход осуществим во многих случаях, перечислим лишь некоторые из них. С помощью линейных комбинаций можно:

1) определить гибридные орбитали, участвующие в связывании атомов в молекуле;

2) определить, какая из атомных орбиталей в состоянии дать вклад в различные молекулярные орбитали молекулы;

3) определить число и симметрии молекулярных колебаний;

4) предсказать, как кристаллические поля различных симметрий устраняют вырождение *d*-орбиталей;

5) предсказать и построить спин-функции гамильтониана (они находят применение в спектроскопии ЭПР, ядерного квадрупольного резонанса и мессбауэровской спектроскопии);

6) построить подходящие по симметрии комбинации ядерных спин-функций, используемые в теории метода ЯМР.

б) С помощью теории групп можно определить, какие квантово-механические интегралы равны нулю, т.е. равен ли нулю $\int \psi^* \text{оп} \psi dt$? Такие интегралы важны для:

1) определения разрешенности электронных переходов;

2) определения интенсивности колебаний в инфракрасном спектре и спектре комбинационного рассеяния;

3) определения разрешенности любого перехода в ЯМР, ЭПР и т.п.

2.2. ПРАВИЛА ДЛЯ ЭЛЕМЕНТОВ, ОБРАЗУЮЩИХ ГРУППУ

Операции симметрии могут быть рассмотрены с помощью теории групп; мы воспользуемся этими операциями для иллюстрации основных положений. Для того чтобы совокупность элементов образовывала математическую группу, должны выполняться следующие условия:

1. Комбинация (или произведение; см. гл. 1) любых двух элементов и квадрат любого элемента должны давать элемент этой же группы.

Здесь «комбинация» имеет иной смысл, нежели произведение в арифметике. Под комбинацией мы понимаем последовательность выполнения операций, соответствующих элементам. Если возвести в квадрат элемент точечной группы C_{2v} или взять все возможные комбинации элементов этой группы, то опять же получится элемент, принадлежащий к группе C_{2v} . Читатель должен убедиться в этом сам на примере молекулы H_2O . В отличие от умножения в обычной арифметике мы не должны забывать о последовательности выполнения операций в комбинации, например $C_2 \times \sigma_v$ или $\sigma_v \times C_2$.

2. Одна из операций группы должна коммутировать со всеми другими и оставлять их без изменения. Таким элементом является *тождественное преобразование*

$$E\sigma_2 = \sigma_2 E = \sigma_2$$

3. Должен выполняться ассоциативный закон умножения, т. е.

$$(XY)Z = X(YZ)$$

Результат комбинации трех элементов должен быть тем же самым, если первый элемент комбинируется с произведением двух других [т. е. $\sigma_v(C_2\sigma_v')$] или если произведение двух первых комбинируется с последним элементом [т. е. $(\sigma_v C_2)\sigma_v'$].

4. Каждый элемент должен иметь обратный элемент, который также является элементом группы. Таким образом, для каждой операции симметрии должна существовать операция, устраняющая результат действия первой операции. Для любой зеркальной плоскости обратным элементом должна быть идентичная зеркальная плоскость, т. е. $\sigma \times \sigma = E$. Для собственного вращения C_n^m обратным элементом является C_n^{n-m} ; $C_n^m \times C_n^{n-m} = E$. Если A имеет обратный элемент B , тогда $AB = BA = E$. Если B обратен A , то и A обратен B . Вообще элемент, обратный элементу A , можно записать как A^{-1} .

Элементом, обратным элементу C_3 , является элемент C_3^2 :

$$C_3 C_3^2 = C_3^2 C_3 = E$$

Мы проиллюстрируем эти правила абстрактным образом в следующем разделе.

2.3. ТАБЛИЦЫ УМНОЖЕНИЯ ДЛЯ ГРУППЫ

Свойства таблиц умножения для группы

Если у нас есть полный, но не слишком длинный перечень всех элементов конечной группы и если мы знаем все произведения, тогда группа полностью и единственным образом определена. Эта информация может быть представлена с помощью таблицы умножения для группы. Последняя суть просто таблица, в которой каждый столбец и каждая строка составлены из элементов. Здесь используется матричная запись, поскольку с ее помощью проще всего показать, что мы взяли все возможные перестановки произведений элементов. Число элементов в группе называется *порядком группы* h . Таблица умножения для группы имеет h столбцов и h строк. Некоторые группы имеют бесконечное число элементов, например H_2 принадлежит к группе $D_{\infty h}$.

Для того чтобы проиллюстрировать правила теории групп, рассмотрим в предыдущем разделе, возьмем группу третьего порядка, включающую как абстрактные элементы A и B , так и элемент тождественного преобразования E . Определим, каким требованиям должны отвечать (т. е. какие должны быть определены для них комбинации) элементы, чтобы они могли составлять группу. Каждый матричный элемент является результатом умножения элемента столбца на элемент строки.

	E	A	B
E			
A			
B			

Поскольку простое умножение, как правило, не является коммутативным, мы должны *придерживаться определенного порядка умножения*. Договоримся, что операции будут осуществляться в следующем порядке: *элемент столбца умножается на элемент строки*, т. е. если мы записываем произведение как RC , где C относится к столбцу, а R — к строке, то мы берем сначала элемент столбца, а затем элемент строки.

Каждый из исходных h элементов группы должен возникать в каждом столбце и в каждой строке таблицы умножения для группы только один раз, и ни одна строка или столбец не могут быть одинаковыми. Следующий аргумент служит доказательством этому. Для группы из h элементов $E, A_1, \dots, A_n, \dots, A_{h-1}$ элементы n -й строки (A_n) представляют собой $A_n E, A_n A_1, \dots, A_n A_{h-1}$. Если любые два произведения одинаковы, например $A_n A_i$ и $A_n A_j$, умножение на элемент, обратный элементу A_n , должно давать $A_n^{-1} A_n A_i = A_i$ и $A_n^{-1} A_n A_j = A_j$ соответственно, и поэтому необходимо, чтобы элементы A_i и A_j были одинаковыми. Этот вывод противоречит нашему первоначальному допущению, что все элементы группы различны. Таким образом, все произведения и все h элементов строки должны быть различными. Каждый из исходных h элементов группы должен появлять-

ся в каждой строке только один раз. Аналогичным путем можно рассмотреть столбцы. Мы можем проиллюстрировать требования для общего абстрактного ряда элементов E , A и B , из которых мы ранее образовали группу, и показать, как из этих правил вытекает таблица умножения.

Поскольку E —это тождественное преобразование, то проще всего определить матричные элементы для произведений, включающих E (напомним, что при умножении вначале идет элемент столбца, а затем элемент строки):

	E	A	B
E	E	A	B
A	A		
B	B		

Для заполнения данной таблицы существуют только два пути: либо определение $AA = E$, либо $AA = B$. Если $AA = E$, то в соответствии с правилом 4 A является элементом, обратным самому себе, поэтому $BB = E$. (A не может быть элементом, обратным и B , и A , если только не рассматривать случай $A = B$, поэтому B должен быть элементом, обратным самому себе.) Тогда, если $BA = A$ или B , мы не в состоянии заполнить таблицу, не прибегая к повторению элементов в строке или столбце, т. е. из $BA = A$ следует, что A будет повторяться в столбце, тогда как из $BA = B$ следует, что B повторяется в строке. Однако если мы будем считать, что $AA = B$, то получим таблицу:

	E	A	B
E	E	A	B
A	A	B	E
B	B	E	A

Если $AA = B$, то A должен иметь обратный элемент, поэтому $AB = BA = E$.

Мы можем образовать группу из элемента во всех его степенях, например A , $A^2 (= B)$ и $A^3 (= E)$. Такая группа называется *циклической*, и для нее умножение должно быть коммутативным.

Следовательно, придерживаясь условий, установленных для элементов, образующих группу, мы можем определить элементы так, чтобы построить таблицу умножения для группы, в которой представлены результаты всех возможных комбинаций элементов.

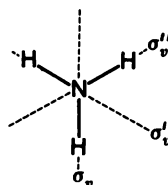
Для построения таблиц умножения более высокого порядка можно воспользоваться тем же методом и теми же правилами. При построении таблицы четвертого порядка возникают два варианта, которые мы поместим как G_4^1 и G_4^2 :

G_4^1	E	A	B	C		G_4^2	E	A	B	C
E	E	A	B	C	μ	E	E	A	B	C
A	A	B	C	E		A	A	E	C	B
B	B	C	E	A		B	B	C	E	A
C	C	E	A	B		C	C	B	A	E

Верхний индекс просто указывает на два варианта.

Мы можем осуществить эту процедуру для более конкретной ситуации, рассматривая систему, в которой элементы являются операциями симметрии. В этом случае наше определение произведений не будет выглядеть таким произвольным, поскольку мы знаем, каким должен быть

Рис. 2.1. Плоскости σ_v в молекуле аммиака симметрии C_{3v} .



результат последовательного выполнения операций симметрии. Продолжим наше рассмотрение на примере молекулы аммиака C_{3v} , точечная группа которой включает операции симметрии E , $2C_3$ и $3\sigma_v$. Три плоскости σ_v помечены как на рис. 2.1, а таблица умножения для группы дана в виде табл. 2.1. Читателю рекомендуется выполнить все операции и проверить комбинации, приведенные в этой таблице. Необходимо проверить также все то, что мы проверяли в связи с обсуждением групп A , B , E .

Таблица 2.1

Таблица умножения для точечной группы C_{3v}

	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ'_v	σ''_v
E	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ'_v	σ''_v
C_3	C_3	C_3^2	E	σ'_v	σ_v	σ''_v
C_3^2	C_3^2	E	C_3	σ''_v	σ''_v	σ_v
σ_v	σ_v	σ'_v	σ''_v	E	C_3	C_3^2
σ'_v	σ'_v	σ''_v	σ_v	C_3^2	E	C_3
σ''_v	σ''_v	σ_v	σ'_v	C_3	C_3	E

В таблицу умножения для группы (табл. 2.1) входят подгруппы, которые объединяют меньшее число элементов, удовлетворяющих требованиям, необходимым, чтобы эти элементы образовали группу. Такой подгруппой является как E , так и совокупность операций E , C_3 , C_3^2 . Порядок любой подгруппы должен быть целочисленным делителем порядка полной группы h .

Преобразования подобия

Операции симметрии группы можно подразделить на меньшие совокупности и другим путем, с помощью преобразований подобия. Если A и X являются двумя операциями группы, то и $X^{-1}AX$ должна быть операцией группы, скажем B :

$$B = X^{-1}AX$$

Говорят, что операция B является преобразованием подобия операции A под действием операции X . Как правило, при определении преобразования подобия не требуют, чтобы X являлась операцией группы. Однако если определить преобразование подобия A таким образом, чтобы результатом его была некоторая другая операция группы B , тогда X должна быть операцией группы. В этом случае мы говорим, что A и B сопряжены. Существуют три важных свойства операции сопряжения.

1. Каждая операция сопряжена сама с собой. Если мы выбрали некую операцию, скажем A , можно найти по крайней мере одну операцию X , такую, что $A = X^{-1}AX$.

Доказательство.

Умножим с левой стороны это равенство на A^{-1} :

$$A^{-1}A = E = A^{-1}X^{-1}AX = (XA)^{-1}AX$$

(Обратная величина произведения двух или более операций равна произведению обратных величин в обратном порядке; см. в списке литературы монографию Коттона, с. 5, если вас интересует доказательство этого утверждения). По определению E должна быть равна $(AX)^{-1}(AX)$.

Оба равенства справедливы, если только A и X коммутируют. Таким образом в качестве операции X всегда можно взять операцию E , но ею может быть и другая операция, которая коммутирует с выбранной операцией A .

2. Если A сопряжена с B , тогда B сопряжена с A , т. е. если $A = X^{-1}BX$, то в группу должна входить некая операция Y , для которой $B = Y^{-1}AY$. Отметим, что X равна Y^{-1} и наоборот.

3. Если A сопряжена с B и C , тогда B и C сопряжены друг с другом.

Употребление и смысл операции подобия станут более понятными по мере ее использования при дальнейшем обсуждении. В настоящий момент преобразование подобия может быть взято для изменения системы координат, выбранной для описания проблемы. Правосторонняя система координат выглядит так:

$$\begin{matrix} Z & Y \\ \swarrow & \\ & X \end{matrix}$$

другие варианты получаются при любом вращении вокруг координатных осей. Левосторонняя система координат выглядит так:

$$\begin{matrix} Z & X \\ \swarrow & \\ & Y \end{matrix}$$

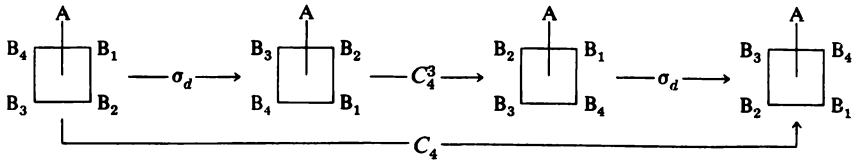
Две эти системы координат связывает между собой зеркальная плоскость σ_d , которая включает ось Z и делит пополам угол между осями X и Y .

Рассмотрим теперь вращение C_4^1 вокруг оси Z . Точка с координатами (a, b) (координата X всегда ставится первой) в правосторонней системе координат при повороте на 90° по часовой стрелке переходит в точку с координатами $(b, -a)$ и в точку с координатами $(-b, a)$ при повороте на 270° . В левосторонней системе координат C_4^1 переводит (a, b) в $(-b, a)$, тогда как C_4^3 дает $(b, -a)$. (Рекомендуем изобразить это преобразование на графике). Таким образом, C_4 и C_4^3 меняются ролями при замене системы координат. Мы можем сказать, что под действием σ_d происходит преобразование подобия C_4^3 в C_4 , т.е.

$$C_4 = \sigma_d^{-1} C_4^3 \sigma_d$$

или, поскольку $\sigma_d^{-1} = \sigma_d$ (отметим, что $\sigma_d \sigma_d^{-1} = E$, но $\sigma_d \sigma_d = E$, поэтому $\sigma_d = \sigma_d^{-1}$)

$$C_4 = \sigma_d C_4^3 \sigma_d$$



Классы элементов

Полный набор элементов, каждый из которых сопряжен с любым другим, называется *классом* группы. Порядок каждого класса должен быть целочисленным делителем порядка группы. Для того чтобы определить класс, начнем с одного элемента, скажем A , и выведем все его преобразования подобия со всеми элементами группы, включая его самого. Затем найдем элемент, который не сопряжен с A , и определим все его преобразования. Будем повторять эту процедуру до тех пор, пока все элементы группы не будут разбиты на классы. *Е сам по себе всегда будет составлять класс порядка 1: $E^{-1}EE = E$.*

Мы продемонстрируем эту процедуру, определив все классы элементов группы:

G_6^1	E	A	B	C	D	F
E	E	A	B	C	D	F
A	A	E	D	F	B	C
B	B	F	E	D	C	A
C	C	D	F	E	A	B
D	D	C	A	B	F	E
F	F	B	C	A	E	D

Прежде всего E сам по себе является классом. Далее разработаем все преобразования подобия A . Ими будут EAE , $A^{-1}AA$, $B^{-1}AB$, $C^{-1}AC$, $D^{-1}AD$ и $F^{-1}AF$. Мы знаем, что $EAE = A$. Для того чтобы получить комбинацию $A^{-1}AA$, прежде всего обратим внимание на то, что в нашей таблице $AA = E$. Следовательно, $A^{-1}AA = A^{-1}E$, и мы получаем, что наш элемент равен A^{-1} . Мы знаем, что $A^{-1}A = E$, поэтому обратимся к столбцу A и установим, какой элемент при комбинации с A дает (матричный элемент) E . Этим элементом является A , поэтому $A^{-1} = A$. В результате $A^{-1}AA = A^{-1}E = AE = A$. Таким же образом мы можем показать, что $B^{-1} = B$. Для того чтобы определить $B^{-1}AB$, обратимся к равенству $AB = D$ и $B^{-1}D = BD = C$. Поступая таким же образом, определим все преобразования подобия A :

$$E^{-1}AE = A$$

$$A^{-1}AA = A$$

$$B^{-1}AB = C$$

$$C^{-1}AC = B$$

$$D^{-1}AD = C$$

$$F^{-1}AF = B$$

Итак, мы определили, что A , B и C сопряжены друг с другом и относятся к одному и тому же классу. Теперь мы знаем, что все преобразования B и C являются также элементами A , B или C (см. правило 3), поэтому они не нуждаются в дальнейшей разработке.

Далее найдем все элементы, которые не сопряжены с A , и определим их преобразования. Таким элементом является D , и его преобразования выглядят так:

$$E^{-1}DE = D$$

$$A^{-1}DA = F$$

$$B^{-1}DB = F$$

$$C^{-1}DC = F$$

$$D^{-1}DD = D$$

$$F^{-1}DF = D$$

Все преобразования D представляют собой либо F , либо D , поэтому эти два элемента составляют класс. Отметим, что теперь все элементы разнесены по классам.

Для того чтобы сделать эту процедуру менее абстрактной, найдем классы для группы симметрии молекулы аммиака из табл. 2.1. (Вы можете закрыть книгу и попытаться произвести эту операцию самостоятельно, а затем, используя результаты последующего обсуждения, проверить себя.)

$$EEE = E$$

$$C_3^2 EC_3 = E \text{ (отметим, что } C_3^{-1} = C_3^2)$$

⋮

⋮

⋮

$$\sigma_v'' E \sigma_v'' = E$$

Первым результатом является, безусловно, то, что E сам по себе представляет собой класс. Далее можно показать, что класс группы образуют C_3 и C_3^2 .

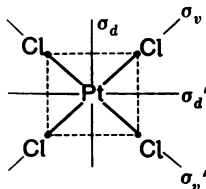
$$\begin{aligned} EC_3E &= C_3 \\ C_3^2 C_3 C_3 &= C_3 \\ C_3 C_3 C_3^2 &= C_3 \\ \sigma_v C_3 \sigma_v &= C_3^2 \\ \sigma_v' C_3 \sigma_v' &= C_3^2 \\ \sigma_v'' C_3 \sigma_v'' &= C_3^2 \end{aligned}$$

Аналогично класс группы образуют σ_v , σ_v' и σ_v'' .

$$\begin{aligned} E\sigma_v E &= \sigma_v \\ C_3^2 \sigma_v C_3 &= \sigma_v'' \\ C_3 \sigma_v C_3^2 &= \sigma_v' \\ \sigma_v \sigma_v \sigma_v &= \sigma_v \\ \sigma_v' \sigma_v \sigma_v' &= \sigma_v'' \\ \sigma_v'' \sigma_v \sigma_v'' &= \sigma_v' \end{aligned}$$

Вообще эквивалентные операции симметрии принадлежат к тому же самому классу. (Напомним, что эквивалентными элементами являются

Рис. 2.2. Плоскости σ_v и σ_d в ионе PtCl_4^{2-} симметрии D_{4h} .



элементы, которые можно перевести один в другой с помощью операций группы.) Например, в плоском ионе PtCl_4^{2-} (D_{4h}), показанном на рис. 2.2, σ_v и σ_v' никогда не удастся перевести в σ_d и σ_d' . Следовательно, σ_v и σ_v' образуют один класс группы, тогда как σ_d и σ_d' — другой.

2.4. КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ СВОЙСТВ ВЕКТОРОВ И МАТРИЦ

Векторы

Вектор в трехмерном пространстве имеет величину и направление, что можно выразить через длины трех его проекций на три ортогональные оси декартовой системы координат. Вектор может быть более чем трехмерным, поэтому высказанное утверждение можно распространить на p -

мерное пространство и на p ортогональных осях системы координат в этом пространстве.

Часто возникает необходимость умножать векторы. Один вид произведения, который дает число (т. е. скаляр), называется скалярным, или точечным, произведением. Оно выглядит так:

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = AB \cos \theta \quad (2.1)$$

Здесь жирные буквы \mathbf{A} и \mathbf{B} обозначают векторы, а точка между ними указывает на скалярный тип произведения. Буквы A и B в правой части уравнения представляют собой длины векторов \mathbf{A} и \mathbf{B} , а θ — это угол между векторами (рис. 2.3, а). Поэтому, если угол θ между двумя векторами составляет 90° , скалярное произведение равно нулю ($\cos 90^\circ = 0$), и векторы ортогональны.

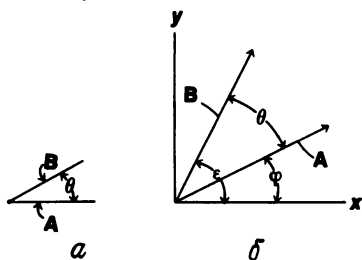


Рис. 2.3. а — два вектора \mathbf{A} и \mathbf{B} с углом θ между ними; б — векторы в двумерной системе координат.

Необходимо связать наши векторы с системой координат. На рис. 2.3, б это сделано для двумерного пространства (т. е. в плоскости xy). Угол θ составляет теперь $\epsilon - \phi$, поэтому скалярное произведение приобретает вид

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = AB \cos(\epsilon - \phi) \quad (2.2)$$

Из тригонометрических соображений просто получить проекции векторов \mathbf{A} и \mathbf{B} на оси x и y :

$$A_x = A \cos \phi \quad (2.3)$$

$$A_y = A \sin \phi \quad (2.4)$$

$$B_x = B \cos \epsilon \quad (2.5)$$

$$B_y = B \sin \epsilon \quad (2.6)$$

Используя тригонометрические тождества, уравнение (2.2) можно переписать так:

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = AB(\cos \phi \cos \epsilon + \sin \phi \sin \epsilon) = A \cos \phi B \cos \epsilon + A \sin \phi B \sin \epsilon \quad (2.7)$$

Подстановка уравнений (2.3)—(2.6) в уравнение (2.7) дает

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = A_x B_x + A_y B_y$$

Таким образом, скалярное произведение двух векторов в двумерном пространстве является произведением компонентов при полном отсутствии перекрестных членов ($A_x B_y$ и т. п.). В p -мерном пространстве получим

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = \sum_{i=1}^p A_i B_i$$

где i охватывает все p ортогональных осей в p -мерном пространстве. Соответственно скалярный квадрат вектора дается выражением

$$A^2 = \sum_{i=1}^p A_i^2$$

Матрицы

Матрица представляет собой расположение чисел или символов в виде прямоугольника следующего общего вида:

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix}$$

Квадратные скобки указывают на то, что это матрица, а не детерминант. В сокращенном виде матрицу можно записать в виде прописной буквы или символа $[a_{ij}]$. Символ a_{ij} относится к матричному элементу i -й строки и j -го столбца. Если число строк матрицы равно числу столбцов, матрица называется *квадратной*. Элемент a_{ij} квадратной матрицы, для которого $i = j$ (т. е. a_{11}, a_{22}, a_{33} и т. д.), называется *диагональным элементом*, а другие элементы носят название *недиагональных*. Если все недиагональные элементы матрицы равны нулю, матрица называется *диагонализированной* или *диагональной*. Если каждый диагональный элемент квадратной матрицы равен единице, а недиагональные элементы равны нулю, матрица называется *единичной*. Единичную матрицу часто обозначают символом Кронекера δ :

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \delta_{ij}$$

Для всех $i \neq j$ δ имеет нулевое значение. Важная характеристика квадратной матрицы, *след* или *характер* (см. далее), представляет собой просто

сумму диагональных элементов. Матрицу в виде одной строки нетрудно записать в одну линию. Для записи матрицы в виде одного столбца используют фигурные скобки $\{\}$.

Вектор удобно представлять в виде матричного столбца. В трехмерной ортогональной системе координат вектор, исходящий из начала системы координат, может быть полностью задан координатами x , y и z другого конца. Таким образом, матрица $\{x, y, z\}$ представляет собой матричный столбец, характеризующий вектор. В p -мерном пространстве необходимо иметь векторный столбец с p координатами. В обоих случаях элементы матрицы дают проекции вектора на ортогональные оси координат.

Матрицы можно складывать, вычитать, делить и умножать, используя соответствующие правила матричной алгебры. Для того чтобы сложить или вычесть две матрицы \mathcal{A} и \mathcal{B} и получить матрицу \mathcal{C} , матрицы должны иметь одну и ту же *размерность*, т. е. у них должно быть одинаковое число столбцов и строк. Тогда элементы матрицы \mathcal{C} имеют вид

$$c_{ij} = a_{ij} \pm b_{ij}$$

Матрицу можно умножить на скалярную величину (на число). При умножении на скаляр каждый матричный элемент умножается на эту скалярную величину:

$$k[a_{ij}] = [ka_{ij}]$$

Матричный элемент c_{ij} произведения матриц получают умножением i -й строки первой матрицы на j -й столбец второй матрицы, т. е. строка умножается на столбец. Тогда матричный элемент \mathcal{C} записывают так:

$$c_{ik} = \sum_{j=1}^n a_{ij} b_{jk}$$

где n — число элементов в i -й строке и в j -м столбце. Такое матричное произведение эквивалентно скалярному произведению двух векторов.

Очевидно, что для того, чтобы матрицы можно было перемножать, они должны быть подобными, т. е., если мы хотим умножить \mathcal{A} на \mathcal{B} и получить \mathcal{C} , число столбцов в \mathcal{A} должно быть равно числу строк в \mathcal{B} . Если размерность матрицы \mathcal{A} $i \times j$, а размерность матрицы \mathcal{B} $j \times k$, то матрица \mathcal{C} будет иметь размерность $i \times k$. Чтобы убедиться в этом, проведем умножение следующих матриц:

$$\begin{array}{cc} \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \\ a_{31} & a_{32} \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} \end{bmatrix} \\ 3 \times 2 & 2 \times 3 & 3 \times 3 \end{array}$$

Число столбцов в \mathcal{A} (два) равно числу строк в \mathcal{B} (две). Матричный эле-

мент \mathbb{C} получают путем умножения строки на столбец, т. е.

$$c_{11} = a_{11}b_{11} + a_{12}b_{21}$$

$$c_{12} = a_{11}b_{12} + a_{12}b_{22}$$

$$c_{13} = a_{11}b_{13} + a_{12}b_{23}$$

$$c_{21} = a_{21}b_{11} + a_{22}b_{21}$$

$$c_{22} = a_{21}b_{12} + a_{22}b_{22}$$

$$c_{23} = a_{21}b_{13} + a_{22}b_{23}$$

$$c_{31} = a_{31}b_{11} + a_{32}b_{21}$$

$$c_{32} = a_{31}b_{12} + a_{32}b_{22}$$

$$c_{33} = a_{31}b_{13} + a_{32}b_{23}$$

Матричное умножение всегда подчиняется ассоциативному закону, но не обязательно является коммутативным. Матрицы, подобные в порядке \mathbb{W} , могут не быть подобными в порядке \mathbb{W} .

Деление матриц основано на том, что результатом этой операции деления \mathbb{A} на \mathbb{B} является $\mathbb{A}\mathbb{B}^{-1}$, где \mathbb{B}^{-1} — матрица, для которой $\mathbb{B}\mathbb{B}^{-1} = \delta_{ij}$. Таким образом, единственная трудность, связанная с делением матриц, заключается в нахождении обратной матрицы. Обратные матрицы могут иметь только квадратные матрицы. Операция нахождения обратной матрицы описана во всех книгах, посвященных матричной алгебре, к которым и следует обратиться, если возникнет необходимость.

Сопряженные матрицы заслуживают особого внимания. Если две матрицы \mathbb{A} и \mathbb{B} сопряжены, они связаны преобразованием подобия, как и сопряженные элементы группы, т. е. существует такая матрица \mathbb{R} , что

$$\mathbb{A} = \mathbb{R}^{-1}\mathbb{B}\mathbb{R} \quad (2.8a)$$

Одним из больших преимуществ матриц является то, что их можно использовать для описания преобразований точек, векторов, функций и других величин в пространстве. Преобразованию точек будет посвящен следующий раздел, где будет рассматриваться очень важная концепция теории групп, представление операций симметрии (элементов) в виде матриц; ознакомимся мы и с преимуществами этого представления.

Чтобы еще лучше оценить преобразования подобия, воспользуемся матрицами и векторами. Представим себе три фиксированные точки O , P_1 и P_2 в трехмерном пространстве. Пусть X является вектором от O до P_1 , а Y — вектором от O до P_2 . Набор трехмерных декартовых координат, привязанных к точке O , будет называться остовом I . Допустим, что оператор A , также по предположению связанный с остовом I , преобразует вектор X в остове I в вектор Y в остове I в соответствии с уравнением

$$Y = AX$$

Повернем теперь остов I в новое положение, сохраняя фиксированными в пространстве положения начала координат O и точек P_1 и P_2 . Остов I

в его новом положении обозначим как остов II. На векторы X и Y эта операция не оказала воздействия, поскольку все три точки O , P_1 и P_2 сохранили свои положения в пространстве. Однако проекции X и Y на оси координат остова II будут иметь численные значения, отличающиеся от значений проекций этих векторов на оси координат остова I. В остове II запишем наши векторы как X' и Y' . Теперь найдем оператор A' , связанный с остовом II, который преобразует вектор X' остова II в вектор Y' остова II в соответствии с уравнением

$$Y' = A'X'$$

Оператор A' в остове II называется *подобным* оператору A в остове I. Таким образом, A' переводит X' (выраженный в остове II) в Y' (также выраженный в остове II), в то время как A проводит ту же операцию в остове I. Чтобы получить представление об операторе A' , нам необходимо знать соотношение между компонентами X и Y в остове I и компонентами X' и Y' в остове II. Эта информация дается в форме преобразования координат, выраженного матрицей S . Следовательно,

$$X = SX'$$

так что

$$Y = SY'$$

$$Y = AX$$

превращается в

$$SY' = ASX'$$

Поскольку $|S| \neq 0$, мы знаем, что существует S^{-1} и

$$Y' = S^{-1}ASX'$$

Таким образом,

$$Y' = A'X'$$

если

$$A' = S^{-1}AS \quad (2.86)$$

Подобные матрицы A' и A связаны между собой уравнением (2.86), которое известно как *преобразование подобия*. При преобразовании подобия след матрицы остается инвариантным.

2.5. ПРЕДСТАВЛЕНИЯ; ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ

Как говорилось ранее, E , σ , i , C_n и S_n описывают симметрию объектов. Каждую из этих операций можно описать матрицей. Рассмотрим точку P на рис. 2.4 с координатами x , y и z , равными 1 и соответствующими проекциям точки на эти оси. Тожественное преобразование над этой точкой приводит к новому набору координат, который ничем не отличается от старого. Данную операцию описывает матрица

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X' \\ Y' \\ Z' \end{bmatrix}$$

Умножение матриц дает

$$X = X'$$

$$Y = Y'$$

$$Z = Z'$$

Говорят, что эта единичная матрица является представлением тождественного преобразования.

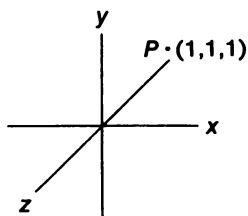


Рис. 2.4. Точка в декартовой системе координат.

Отражение в плоскости xy σ_{xy} меняет знак координаты z , но оставляет без изменения знаки координат x и y . Эту операцию описывает матрица

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X' \\ Y' \\ Z' \end{bmatrix}$$

Умножение матриц дает $X = X'$, $Y = Y'$, $Z = -Z'$, что является результатом отражения в плоскости xy координат (xyz) точки P . Аналогично результат операции σ_{yz} выражается матрицей

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X' \\ Y' \\ Z' \end{bmatrix}$$

а результат операции σ_{xz} — матрицей

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X' \\ Y' \\ Z' \end{bmatrix}$$

Операция инверсии выражается матрицей

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X' \\ Y' \\ Z' \end{bmatrix}$$

Назовем осью вращения ось z и получим матрицу для поворота точки по часовой стрелке (если смотреть на положительную полуось z) на угол φ (рис. 2.5). Точка (x_1, y_1) определяет вектор \mathbf{r}_1 , который связывает ее с началом координат, а поворот приводит к вектору \mathbf{r}_2 . Для любого вращения

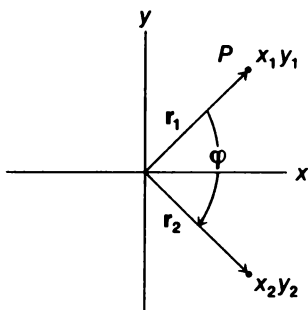


Рис. 2.5. Вращение точки (x_1, y_1) по часовой стрелке на угол φ .

\mathbf{r}_1 вокруг оси z на угол φ компонента z не меняется, что ведет к

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix}$$

На рис. 2.6 показано вращение \mathbf{r}_1 до \mathbf{r}_2 . Теперь необходимо определить новые координаты \mathbf{r}_2 . Точками отмечен поворот координаты y_1 вектора \mathbf{r}_1 на угол φ , приводящий к вектору y' . Вектор y_1 имеет как компоненту x , так и компоненту y .

$$y' = y_1 \sin \varphi + y_1 \cos \varphi$$

Этот результат получен путем следующих рассуждений: y' все еще имеет длину y_1 . Используя тригонометрические свойства треугольника, определяемого углом φ , y' и компонентой y вектора y' , получим

$$\cos \varphi = \frac{\text{компонента } y}{y'} = \frac{\text{компонента } y}{y_1}$$

или компонента $y = y_1 \cos \varphi$. Аналогично, поскольку $\sin \varphi = x\text{-компонента}/y_1$, имеем, что компонента $x = y_1 \sin \varphi$. Вектор y' тогда имеет компоненты, связанные соотношением

$$y' = \text{компонента } x + \text{компонента } y = y_1 \sin \varphi + y_1 \cos \varphi$$

На рис. 2.7 показан поворот координаты x вектора \mathbf{r}_1 , приводящий к новому вектору \mathbf{x}' с компонентами x и y . Как и прежде, мы можем видеть, что компонента y представляет собой $-x_1 \sin \varphi$, а компонента x есть

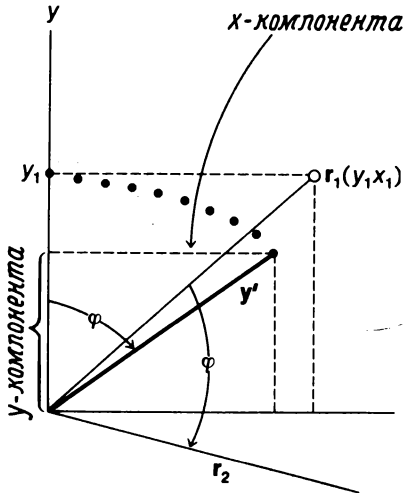


Рис. 2.6. Вращение вектора \mathbf{r}_1 и его координаты y на угол φ .

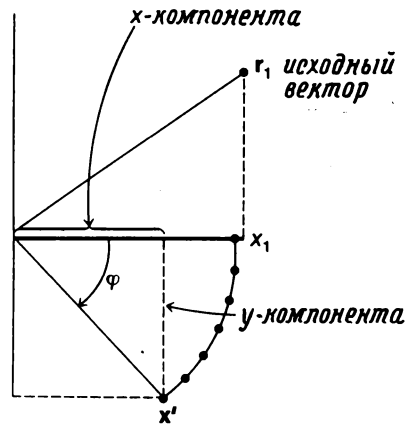


Рис. 2.7. Вращение координаты x вектора \mathbf{r}_1 на угол φ .

$x_1 \cos \varphi$. Это приводит к тому, что

$$x' = x_1 \cos \varphi - x_1 \sin \varphi$$

Компоненты x_2 и y_2 повернутого вектора \mathbf{r}_2 должны быть равны суммам компонентов x и y векторов \mathbf{x}' и \mathbf{y}' , так что

$$x_2 = x_1 \cos \varphi + y_1 \sin \varphi$$

$$y_2 = -x_1 \sin \varphi + y_1 \cos \varphi$$

Записав эти уравнения в матричной форме, получим для вращения точки по часовой стрелке при фиксированных осях системы:

$$\begin{bmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi \\ -\sin \varphi & \cos \varphi \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_2 \\ y_2 \end{bmatrix}$$

Для обратного преобразования (т.е. для вращения точки при фиксированных осях против часовой стрелки) матрица имеет вид*:

$$\begin{bmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi \\ \sin \varphi & \cos \varphi \end{bmatrix}$$

* Это эквивалентно вращению системы координат по часовой стрелке, которое можно записать так:

$$\begin{bmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi \\ \sin \varphi & \cos \varphi \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X' \\ Y' \end{bmatrix}$$

Полная матрица преобразования для собственного вращения по часовой стрелке выглядит как

$$\begin{bmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Для вращения C_2 подставим в матрицу собственного вращения по часовой стрелке угол $\varphi = -180^\circ$. Отрицательный угол соответствует вращению по часовой стрелке, как это принято в тригонометрии.

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Матрица вращения C_3 получается при подстановке в матрицу собственного вращения по часовой стрелке угла $\varphi = -120^\circ$.

Для *несобственного* вращения вокруг оси z поворачиваем плоскость xy , а затем отражаем ее, что ведет к следующему матричному представлению:

$$\begin{bmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

Умножение этих матричных представлений операций симметрии приводит к тем же самым результатам, что и произведение операций симметрии, как и должно быть, если они являются корректными представлениями.

$$\sigma_{xx} \times \sigma_{xx} = E$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Все матрицы, описывающие преобразования набора ортогональных координат* под действием операций симметрии группы, носят название *ортогональных* матриц. Обратные матрицы можно получить путем транспозиции строк и столбцов. Например, матрица, обратная матрице.

* Ортогональными называются те координаты, скалярное произведение которых равно нулю.

соответствующей повороту на 30° вокруг оси z [$\cos(-30^\circ) = \sqrt{3}/2$],

$$\begin{bmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \text{ есть } \begin{bmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

2.6. НЕПРИВОДИМЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

Полное представление, описывающее результат всех операций симметрии в точечной группе C_{2v} над точкой с координатами x , y и z , имеет вид

$$\begin{matrix} E & C_2 & \sigma_{xz} & \sigma_{yz} \\ \begin{bmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} -1 & & \\ & -1 & \\ & & 1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 1 & & \\ & -1 & \\ & & 1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} -1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{bmatrix} \end{matrix}$$

Отметим, что каждая из этих матриц диагонализирована по блокам, т. е. вся матрица может быть разбита на блоки меньших матриц без недиагональных элементов между блоками. Тот факт, что эта матрица является блочно-диагонализированной, указывает на то, что полное представление должно состоять из ряда так называемых одномерных представлений. Продемонстрируем это следующим образом. Если мы производим только операции над точкой с единственной координатой x (т. е. матричный столбец представляет собой $\{x, 0, 0\}$), тогда необходима только первая строка полного представления (т. е. $1, -1, 1, -1$), являющаяся неприводимым представлением. В данном случае неприводимое представление является набором одномерных матриц, описывающих свойства симметрии одномерного вектора x в специальной точечной группе. Это неприводимое представление обозначим символом B_1 . Не задумывайтесь пока о смысле B и 1 , а только воспринимайте их как метку. Неприводимое представление для y имеет вид

$$1 \quad -1 \quad -1 \quad 1$$

что помечается символом B_2 , а для z

$$1 \quad 1 \quad 1 \quad 1$$

что обозначается символом A_1 .

Полное представление — четыре матрицы размерностью 3×3 — является приводимым представлением. Оно сводится, как было показано выше, к трем наборам матриц 1×1 , причем каждый набор есть представление само по себе. След, или характер, каждого полного матричного представления является суммой характеров каждого компонента неприводимых представлений; по порядку это $3, -1, 1$ и 1 .

Не останавливаясь на подробностях, покажем, что результатом операций симметрии над точкой являются блочно-диагонализированные матрицы размерностью 3×3 , поскольку в качестве *базиса векторов* для операций симметрии были выбраны оси x , y и z нашей системы координат — z для вращения и x и y для отражения. Далее рассмотрим представления, не являющиеся блочно-диагонализированными.

В точечной группе C_{2v} есть еще одно дополнительное неприводимое представление. Для того чтобы продемонстрировать его, проведем операции группы над вращением R_z , описываемым находящейся ниже схемкой.



Тождественное преобразование и вращение C_2 не меняют направления, на которое указывает стрелка, в противоположность отражениям σ_{xz} и σ_{yz} . Ни одно из тех неприводимых представлений, которые мы имеем, ни какая-либо комбинация этих неприводимых представлений не описывают результата операции симметрии C_{2v} над этой изогнутой стрелкой, указывающей на вращение вокруг оси z . Таким образом, мы получили еще одно неприводимое представление:

$$1 \quad 1 \quad -1 \quad -1$$

которое обозначается как A_2 .

2.7. ТАБЛИЦЫ ХАРАКТЕРОВ

Мы только что эмпирическим путем получили все неприводимые представления точечной группы C_{2v} , но у нас нет уверенности в том, что описанный метод дает их все. Существуют строгие методы получения всех неприводимых представлений различных точечных групп, применимые при многих операциях теории групп. Мы не будем рассматривать их здесь, поскольку нас больше интересует использование неприводимых представлений, а не их вывод, тем более что последнее сделать нетрудно. Результаты предыдущего рассмотрения группы C_{2v} суммированы в виде *таблицы характеров* этой точечной группы (табл. 2.2).

Каждая цифра в таблице характеров представляет собой характер матрицы для операции, чьим представлением она является. Для матрицы 1×1 характер и матрица совпадают. Для каждого неприводимого представления имеется своя строка.

Символы имеют следующее основное значение:

1) Символ A указывает на однократно вырожденное состояние (состоящее из одного представления), которое является симметричным отно-

сительно главной оси, т. е. в таблице характеров в столбец для главной оси для всех типов A входит $+1$.

2) Символ B указывает на однократно вырожденное состояние, которое является антисимметричным относительно главной оси, т. е. в таблице характеров в столбец для главной оси для всех типов B входит -1 .

3) Подстрочные индексы 1 и 2 указывают на симметрию или антисимметрию относительно оси вращения, отличающейся от главной оси. Если второй оси нет, подстрочный индекс относится к симметрии относительно плоскости σ_v (например, в группе C_{2v} 1 говорит о симметрии относительно плоскости xz , а 2 — об антисимметрии).

Все свойства молекулы симметрии C_{2v} можно выразить математически, что в базисе приводит к общему представлению, которое состоит из

Таблица 2.2

Таблица характеров для точечной группы C_{2v}

	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}	
A_1	$+1$	$+1$	$+1$	$+1$	z
A_2	$+1$	$+1$	-1	-1	R_z
B_1	$+1$	-1	$+1$	-1	x, R_y
B_2	$+1$	-1	-1	$+1$	y, R_x

одного (или комбинации более чем одного) из неприводимых представлений. Как мы увидим, соответствующие комбинации неприводимых представлений суммируют результаты наших матричных операций над любым элементом или операций, принадлежащими к точечной группе C_{2v} . Таблицы характеров имеются для всех точечных групп; они приведены в приложении I.

2.8. НЕДИАГОНАЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

Если вместо элементов C_2 и σ , совпадающих с осями нашей системы координат, мы выберем в качестве базиса ось C_2 , показанную на рис. 2.8 (и соответственно другие элементы), тогда наше матричное представление не будет блочно-диагонализированным. Например, вращение C_2 не должно, как прежде, просто менять знак координаты x , вместо

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix}$$

знака изменится величина координаты. Новая координата x будет зависеть от координат y и z исходной точки, т. е. в матрице появятся недиагональные элементы. Мы не будем заниматься этими операциями, поскольку результат не стоит затраченных усилий. Следует, однако, отметить, что след матриц для всех операций симметрии должен быть

одним и тем же для любого базиса декартовых координат, т.е. 3, -1, 1. Матричное представление для выбранных нами осей можно превратить в блочно-диагонализированную матрицу путем использования соответствующей матрицы Q для преобразования подобия, т.е.

$$Q^{-1}C_2Q, Q^{-1}\sigma Q \text{ и т.д.}$$

В этом случае преобразование подобия представляет собой вращение нового базиса (для операции симметрии с матрицей вращения) до совпадения с базисом исходных осей X , Y и Z . Вращается базис, а не точки молекулы. Практически, когда у нас появляются недиагональные

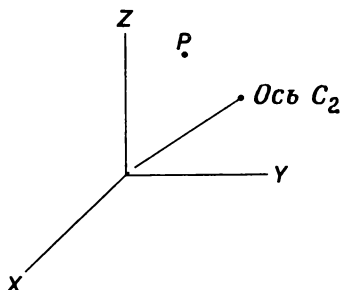


Рис. 2.8. Базис для геометрических преобразований над точкой P с осью C_2 , не совпадающей ни с одной из осей координат.

элементы, это означает, что мы сделали плохой выбор системы координат. Выбираем новую систему ортогональных координат, каждый вектор которой преобразуется как одно из неприводимых представлений, так что в результате получается блочно-диагонализированное представление. Для наглядности возьмем более простой пример, с которым можно проделать полностью весь цикл операций. Не блочно-диагонализированным может быть представление, полученное из операций группы C_{2v} над двумя векторами a и b , которые являются базисом для этого представления. Настоящая задача иллюстрируется рис. 2.9. В качестве координат выбраны величины $1/\sqrt{2}$, чтобы получить нормированные (т.е. единичные) векторы:

$$\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 1$$

Угол между a и b равен 90° . Нам надо построить наши матрицы для операции в базисе a, b так, чтобы эти матрицы не работали для базиса x, y, z системы координат X, Y, Z . Полученные матрицы укажут нам, как меняются a и b в базисе a и b . Поскольку на этом примере мы хотим продемонстрировать зависимость наших матриц от положения нашего базиса в системе координат, мы будем проводить все операции симметрии относительно осей и плоскостей в системе координат X, Y, Z . В базисе a, b имеем

$$\begin{aligned} E a &= a \\ E b &= b \end{aligned} \quad \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Теперь операция C_2 меняет \mathbf{a} на $-\mathbf{a}$ и \mathbf{b} на $-\mathbf{b}$

$$\begin{aligned} C_2 \mathbf{a} &= -\mathbf{a} & \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \\ C_2 \mathbf{b} &= -\mathbf{b} \end{aligned}$$

Отражение в плоскости xz переводит \mathbf{a} в \mathbf{b} и \mathbf{b} в \mathbf{a} :

$$\begin{aligned} \sigma_{xz} \mathbf{a} &= \mathbf{b} \\ \sigma_{xz} \mathbf{b} &= \mathbf{a} \end{aligned} \quad \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$$

Кроме того,

$$\begin{aligned} \sigma_{yz} \mathbf{a} &= -\mathbf{b} \\ \sigma_{yz} \mathbf{b} &= -\mathbf{a} \end{aligned} \quad \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$$

Отметим, что эти отражения переводят \mathbf{a} в \mathbf{b} и \mathbf{b} в \mathbf{a} с недиагональными элементами, а след равен нулю. К тому же след их матричных представлений тот же самый, что и для части x, y матриц, полученных ранее в базисе x, y для точечной группы C_{2v} . Недиagonальные

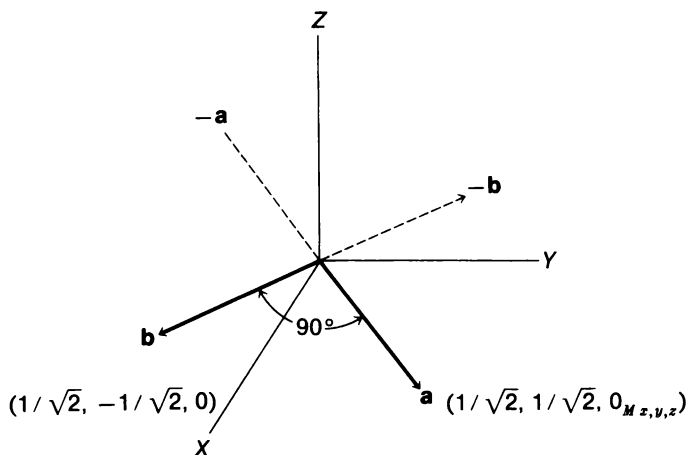


Рис. 2.9. Геометрические преобразования в базисе \mathbf{a}, \mathbf{b} .

элементы сразу же покажут нам, что мы сделали плохой выбор осей для этого базиса. Из нашего раннего обсуждения мы знаем, что x и y образуют базис неприводимых представлений в C_{2v} ; следовательно, если мы направим наши векторы вдоль осей x и y и используем матрицы, действующие на координаты x и y точки, определенной вектором (т.е. базисом x, y), то получим диагональные матрицы. Мы можем сделать это с помощью преобразования подобия.

В качестве первого примера, иллюстрирующего такую процедуру, рассмотрим операцию σ_{yz} . Преобразование подобия представляет собой

$Q^{-1}\sigma_{yz}Q$, где Q — матрица вращения против часовой стрелки на 45° (при этой операции a и b совпадают с осями x и y).

$$\begin{bmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi \\ \sin \varphi & \cos \varphi \end{bmatrix} = Q, \quad \text{если } \varphi = 45^\circ,$$

поэтому

$$Q = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \quad \text{и} \quad Q^{-1} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix}$$

$$Q^{-1}\sigma_{yz}^{(ab)}Q = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = \sigma_{yz}$$

Отметим, что следы полученной и исходной матриц одинаковы. При преобразовании подобия след матрицы всегда остается инвариантным. Если мы будем действовать на матрицы различных операций в C_{2v} преобразованием подобия, мы будем иметь

$$\begin{array}{cccc} E & C_{2v} & \sigma_{v\,xz} & \sigma_{v\,yz} \\ \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \end{array}$$

соответствующие представлениям B_1 (вверху слева) и B_2 (внизу справа) для x и y , т. е. наше приводимое представление в базисе a, b распадается на B_1 и B_2 .

Вырожденные представления

Для практики рассмотрим молекулу аммиака, представленную на рис. 2.10, при базисе из осей координат x, y, z . Операциями симметрии для нее являются E , $2C_3$ и $3\sigma_v$. Рассмотрим оси x, y и z все вместе:

$$E = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad C_3 = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Матрицу вращения C_3 получают путем подстановки $\varphi = 2\pi/3$ ($= 120^\circ$) в матрицу собственного вращения, определенную ранее (разд. 2.5).

Для того чтобы найти матрицы для σ_v , мы должны получить матрицу отражения для каждой плоскости. Матрица для σ_v относительно проста:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X' \\ Y' \\ Z' \end{bmatrix}$$

Мы видим, что отражение в σ_v только меняет знак y . Следующие матрицы дают новые координаты x и y после отражения в σ_v' и σ_v'' :

$$\sigma_v' = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \sigma_v'' = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Для использования этих матриц подставим координаты x , y , z одного из атомов водорода в X , Y и Z и получим после операции* новые координаты x' , y' и z' . Отметим, что σ_v' не меняет $(-1/2, -\sqrt{3}/2)$, но обменивает

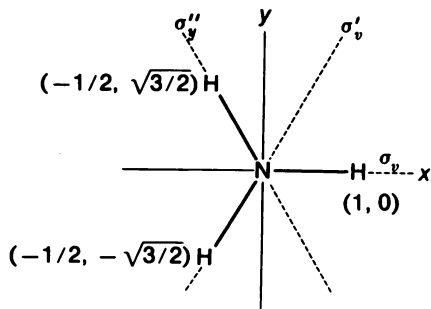


Рис. 2.10. Молекула аммиака в декартовой системе координат. (N находится над плоскостью xy), а проекция связи N—H на ось x полагается равной 1.

два других атома водорода. Для этой симметрии мы имеем недиагональные элементы, которые одновременно меняют старый вектор X на новый с компонентами x и y .

Далее выведем неприводимые представления для осей x , y и z в точечной группе C_{3v} . Ось z , которая является осью вращения, остается без изме-

* Например, при определении результата действия σ_v' на $(-1/2, \sqrt{3}/2)$ мы видим, что координата z не будет меняться, а x и y выражаются в виде

$$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{4} + \frac{3}{4} \\ -\frac{\sqrt{3}}{4} + \frac{\sqrt{3}}{4} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$$

нения, и ее можно рассматривать как подвергшуюся преобразованию с тремя матрицами 1×1 [1].

$$\begin{array}{ccc} E & 2C_3 & 3\sigma_v \\ 1 & 1 & 1 \end{array}$$

Поворот на 120° вектора оси x приводит к вектору с компонентами x и y (рис. 2.11). То же самое происходит с вращением оси y . Подстановка $\varphi = -120^\circ$ в матрицу вращения и умножение на $\{x, y\}$ дает x' и y' в виде

$$\begin{aligned} x' &= -\left(\frac{x}{2}\right) - \left(\frac{y\sqrt{3}}{2}\right) \\ y' &= +\left(\frac{x\sqrt{3}}{2}\right) - \left(\frac{y}{2}\right) \end{aligned}$$

Как мы только что видели, два вектора x и y связаны между собой и не могут преобразовываться независимо. Векторы x и y представлены в таблице характеров символом E , используемом для обозначения двукратного вырождения. След матрицы (получаемый суммированием диагональных элементов и не зависящий, как было показано, от выбора базиса)

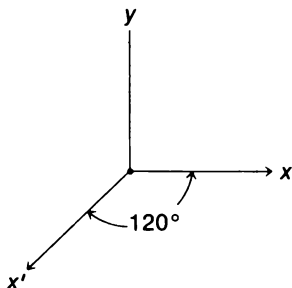


Рис. 2.11. Вращение оси x на 120° вокруг оси z , изображенной в виде точки.

представляет собой характер, приведенный в таблице характеров. Характер инвариантен по отношению к любому преобразованию подобия, проводимому над матрицей. Смысл этого утверждения станет более понятным, когда мы рассмотрим более сложные преобразования.

В заключение можно сказать, что характеры всех невырожденных точечных групп (для которых ось вращения высшего порядка есть ось C_2) представляют собой матрицы размерностью 1×1 с характерами $+1$ или -1 , которые указывают на симметричное или антисимметричное поведение соответствующей базисной функции при операции симметрии. Вырожденная точечная группа содержит характер, являющийся следом матрицы преобразования, который показывает, как преобразуется вырожденный базис.

В общем случае для каждого представления операции группы имеем матрицу $n \times n$ (где n — размер базиса), например для C_{2v}

$$\begin{matrix} E & C_{2v} & \sigma_{xz} & \sigma_{yz} \\ \left[\right] & \left[\right] & \left[\right] & \left[\right] \end{matrix}$$

Если каждая из этих матриц является блочно-диагонализированной, то они соответствуют неприводимым представлениям. Если это не так, то для приведения матрицы к блочно-диагонализированному виду необходимо преобразование подобия.

2.9. БОЛЕЕ ПОДРОБНО О ТАБЛИЦАХ ХАРАКТЕРОВ

Раньше мы определяли класс как набор сопряженных друг с другом элементов. Мы также упоминали, что сопряженные матрицы имеют идентичные характеры. (Вы можете проверить это на примере только что приведенных матриц σ_v , σ_v' и σ_v'' для вырожденных векторов x и y .) Таким образом, классы группируются в таблице характеров в одну последовательность; см., например, $3\sigma_v$ в таблице характеров для C_{3v} .

Таблица 2.3

Таблица характеров для точечной группы C_{3v}

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x, y) R_x R_y$	$(x^2 - y^2, xy) (xz, yz)$
I	II		III		IV

Различные неприводимые представления можно рассматривать как ортонормированные* векторы в h -мерном пространстве, где h — порядок точечной группы. Поскольку векторы, образующие базисы для двух различных неприводимых представлений χ_i и χ_j , ортогональны, имеем

$$\sum_R g \chi_i^*(R) \chi_j(R) = 0, \text{ если } i \neq j \quad (2.9)$$

Суммирование проводится по всем h операциям симметрии (каждая операция обозначается через R) точечной группы, а g представляет собой число элементов в классе. Сумма квадратов характеров любого неприводимого представления равна h

$$\sum_R g [\chi_i(R)]^2 = h \quad (2.10)$$

* Ортонормированные векторы — это одновременно ортогональные друг к другу и нормированные векторы. — Прим. перев.

где R является результатом суммирования по всем операциям, поэтому при суммировании для $g = 3\sigma_v$ считается как три, умноженное на σ_v .

Таблица характеров (табл. 2.3) разделена на четыре части, что поясняется ниже.

Часть I. Значения A , B и E , а также подстрочных индексов 1 и 2 уже рассматривались ранее. С другими символами мы столкнулись в таблицах характеров (см., например, приложение I). Символы E и T говорят о дважды и трижды вырожденных состояниях соответственно (вместо T часто используется F). Если молекула имеет центр симметрии (см. таблицы характеров C_{2h} , D_{2h} , D_{4h} и O_h , приведенных в приложении), подстрочный индекс g указывает на симметрию относительно этого центра ($+1$), тогда как u говорит об антисимметрии (-1). Симметрию или антисимметрию относительно плоскости симметрии σ_h обозначают соответственно одним или двумя штрихами.

Примеры использования этих правил можно получить в таблицах характеров, приведенных в приложении I. Все типы A точечной группы D_{3h} имеют характеры $+1$, расположенные в столбце для главной оси $2C_3$. Тип A_1 симметричен (т.е. имеет характер $+1$) относительно $3C_2$, а тип A_2 антисимметричен относительно этих осей C_2 (-1). В D_{4h} все типы A симметричны относительно перпендикулярных осей C_2 . Одним штрихом обозначены типы, симметричные ($+$) относительно горизонтальной плоскости σ_h , тогда как два штриха указывают на антисимметрию типа относительно этой плоскости ($-$). Тип u антисимметричен ($-$) относительно центра симметрии, в то время как тип g симметричен относительно него ($+$).

Часть II. Эта часть уже обсуждалась, следует лишь указать на несколько дополнительных моментов. Некоторые таблицы характеров содержат мнимые или комплексные характеры. Всякий раз когда появляется комплексный характер, он имеет комплексный аналог, сопряженный ему. В то время как в математическом смысле они представляют собой различные неприводимые представления, с точки зрения физики различий не наблюдается, и ситуация выглядит таким образом, как будто мы имеем дважды вырожденное неприводимое представление. В точечной группе T_d существуют два трижды вырожденных типа T_1 и T_2 . Для T_2 базис образуют x , y и z , а для T_1 — все три вращения вокруг этих осей.

Часть III. В этой части таблицы приведены свойства преобразований векторов относительно осей x , y и z и вращений R_x , R_y и R_z (представленных в виде изогнутых стрелок) вокруг этих же осей.

Часть IV. В этой части таблицы представлены свойства преобразований квадратов и двойных произведений координат. Хотя квадратов и двойных произведений может быть шесть (x^2 , y^2 , z^2 , xy , xz и yz), приведены только пять из них, поскольку $x^2 + y^2 + z^2 = r^2$, и в результате одна из линейных комбинаций оказывается лишней (r^2 — квадрат радиуса сферы $x^2 + y^2 + z^2$). Прямое произведение двух векторов получают путем умножения типов для каждого вектора, например $\mathbf{XY} = B_1 \times B_2 = A_2$. Это

умножение выполняется следующим образом:

$$E(B_1) \times E(B_2) \quad C_2(B_1) \times C_2(B_2) \quad \sigma_v(B_1) \times \sigma_v(B_2) \quad \sigma_v'(B_1) \times \sigma_v'(B_2)$$

или

$$(1)(1) \quad (-1)(-1) \quad (1)(-1) \quad (-1)(1)$$

что приводит к

$$+1 \quad +1 \quad -1 \quad -1$$

Полученный результат $(+1, +1, -1, -1)$ идентичен неприводимому представлению A_2 , поэтому $B_1 \times B_2 = A_2$. В последующих главах нам часто придется получать прямое произведение неприводимых представлений. Многие из комбинаций операций точечных групп имеют свойства симметрии, идентичные свойствам d -орбиталей (например, x_y и d_{xy} идентичны). С помощью прямых произведений можно установить, какие орбитали будут оставаться вырожденными в комплексах ионов переходных металлов различной симметрии. Пара $x^2 - y^2$ и x_y , как и пара xz и yz , вырождена в молекуле C_{3v} , но эти пары принадлежат к различным классам. Энергии различных классов в комплексах различных симметрий могут не совпадать.

Волновые функции молекулы являют собой пример базиса для представления, т. е. они могут выполнять роль базиса для матриц представления группы. Волновые функции должны обладать теми же самыми свойствами при преобразованиях под действием операций группы, что и неприводимые представления. Следовательно, каждая молекулярная орбиталь будет иметь симметрию, выражаемую одним из неприводимых представлений точечной группы молекулы.

2.10. БОЛЕЕ ПОДРОБНО О ПРЕДСТАВЛЕНИЯХ

Если вместо векторов для получения представления взять координаты атома, результирующая матрица должна иметь размерность $3N \times 3N$, поскольку каждый из атомов молекулы имеет три декартовы координаты (рис. 2.12).

Для матрицы E имеем представление 9×9 :

$$\begin{bmatrix} 1 & & & & & & & & \\ & 1 & & & & & & & \\ & & 1 & & & & & & \\ & & & 1 & & & & & \\ & & & & 1 & & & & \\ & & & & & 1 & & & \\ & & & & & & 1 & & \\ & & & & & & & 1 & \\ & & & & & & & & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_o \\ y_o \\ z_o \\ x_a \\ y_a \\ z_a \\ x_b \\ y_b \\ z_b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_o' \\ y_o' \\ z_o' \\ x_a' \\ y_a' \\ z_a' \\ x_b' \\ y_b' \\ z_b' \end{bmatrix}$$

Любой 1×1 диагональный элемент этой большой матрицы соответствует невырожденному неприводимому представлению в конечной блочно-диагонализированной матрице. Соответственно для описания такой системы у нас должно быть девять неприводимых представлений.

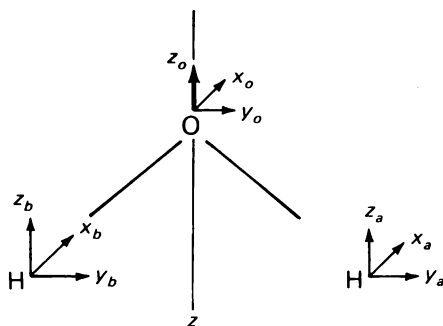


Рис. 2.12. $3N$ координат для H_2O в декартовой системе координат.

Для операции симметрии C_2 в нашем базисе девяти измерений мы имеем:

$$\begin{bmatrix} -1 & & & & & & & & \\ & -1 & & & & & & & \\ & & 1 & & & & & & \\ & & & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ & & & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ & & & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ & & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_o \\ y_o \\ z_o \\ x_a \\ y_a \\ z_a \\ x_b \\ y_b \\ z_b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \dot{x}_o' \\ \dot{y}_o' \\ \dot{z}_o' \\ \dot{x}_a' \\ \dot{y}_a' \\ \dot{z}_a' \\ \dot{x}_b' \\ \dot{y}_b' \\ \dot{z}_b' \end{bmatrix}$$

Аналогичную матрицу можно построить для $\sigma_{v_{xz}}$ (σ_v) и $\sigma_{v_{yz}}$ (σ_v').

Представления большего размера можно разбить (т.е. свести) на сумму меньших неприводимых представлений, приведенных ранее для точечной группы C_{2v} . Чтобы осуществить это, найдем преобразование подобия Q , которое приводит к блочно-диагонализированному виду 9×9 матрицы E , C_2 , σ_v и σ_v' . Тогда блоки в диагонализированной матрице должны соответствовать неприводимым представлениям для этой молекулы в данном базисе. Хотя в случае точечной группы C_{2v} (а также в случае других точечных групп, имеющих оси меньшего порядка, чем три) такого соответствия не наблюдается, матрицы, которые нельзя привести к матрице 1×1 , должны соответствовать вырожденным представлениям. После

диагонализации матрица должна иметь вид, показанный на рис. 2.13, причем каждый блок можно рассматривать отдельно как представление при

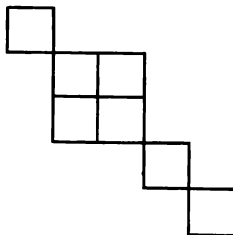


Рис. 2.13. Форма матрицы после диагонализации.

условию, что приводимые представления других операций симметрии являются аналогичным образом блочно-диагонализированными. Существует и более простой путь решения этой проблемы, который мы опишем далее.

2.11. УПРОЩЕННЫЕ ПРОЦЕДУРЫ ПОЛУЧЕНИЯ И РАЗЛОЖЕНИЯ ПОЛНЫХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ; ФОРМУЛА РАЗЛОЖЕНИЯ

След матриц для операций E , C_2 , σ_v и σ_v' описанной выше задачи имеет вид:

$$\begin{array}{ccccc} & E & C_2 & \sigma_{v_{xz}} & \sigma_{v_{yz}} \\ \chi_T & 9 & -1 & +1 & 3 \end{array}$$

На практике для нахождения неприводимых представлений, составляющих данное представление, преобразования подобия не используются. Даже полное представление можно найти с помощью более простой методы, затем его разлагают на индивидуальные неприводимые представления путем использования формулы разложения (см. далее).

По небольшом размышлении можно вывести следующие правила, которые суммируют сказанное выше об образовании характера полного представления:

1) Любой вектор (или часть базиса), не меняющийся при операции симметрии, получает знак $+1$. (Этот диагональный матричный элемент в проведенном ранее обсуждении оставлял координаты без изменения.)

2) Любой вектор (или часть базиса), который меняет свое направление на противоположное, получает знак -1 . [Это отражает диагональный матричный элемент; в рассмотренном ранее примере группы C_{2v} все изменения были либо симметричными ($+1$), либо антисимметричными (-1).]

3) Вектор (или часть базиса), который накладывается на другой вектор при операции симметрии, полагается равным нулю. Напомним, что при рассмотрении векторов **a** и **b** последние обменивались в случае H_2O с недиагональными элементами, а след матрицы, относящийся к H_a и H_b , был

равен нулю. Эти правила дают нам непосредственно величину следа матриц, которые мы получили ранее при рассмотрении девяти координат ($3N$) для молекулы воды.

Применяя указанные правила к девяти координатам, мы видим, что E дает след для полного представления χ_T , равный 9. Операция C_2 превращает координаты H_a в координаты H_b и наоборот, в то же время для кислорода x меняется на $-x$ (-1), y на $-y$ (-1), а z остается без изменений. Соответственно для операции C_2 χ_T равен -1 . Если x перпендикулярна плоскости атомов, отражение в плоскости xz обменивает H_a и H_b для нулевого результата. Векторы x и z остаются без изменений, тогда как y переходит в $-y$ и в результате получается $+1$. Отражение в плоскости yz не меняет ни один из шести векторов y или z ($+6$), тогда как три вектора x переходят в $-x$ (-3) и окончательный результат ($+6 - 3$) равен $+3$. Следовательно, как и ранее, $\chi_T = 9, -1, +1, 3$.

Если операция не обменивает атомы, но переводит их в новое положение, координаты которого являются комбинацией старых координат (например, C_3 в x), след матрицы надо находить путем образования новой матрицы для геометрического преобразования, как это делалось ранее. Для вращений можно использовать матрицу вращения.

Далее опишем, как определить все различающиеся неприводимые представления, которые составляют полное представление. Это можно сделать с помощью формулы (тем, кто интересуется ее выводом, следует обратиться к специальной литературе по теории групп), показывающей, как разложить полное представление; она носит название формулы разложения:

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R g \chi_i(R) \chi_T(R) \quad (2.11)$$

Здесь a_i представляет собой размер вклада i -го неприводимого представления; R относится к конкретной операции симметрии (или, если в классе более чем один элемент, то ко всему классу); порядок группы h определяется общим числом операций симметрии группы (при определении его $3\sigma_v$ считается за три); g — число элементов в классе; $\chi_i(R)$ — характер неприводимого представления, а $\chi_T(R)$ — характер аналогичной операции (R) в полном представлении. Применение формулы лучше всего продемонстрировать, разлагая полный характер для $3N$ координат молекулы воды

$$\chi_T = 9 - 1 + 1 \ 3$$

с помощью таблицы характеров C_{2v} . Величина h составляет 4, а для всех операций симметрии $g = 1$. Суммирование по всем R (в нашем случае $R = 4$) операциям симметрии осуществляется следующим образом:

$$\begin{aligned} a_{A_1} &= \frac{1}{4} [g \chi_{A_1}(E) \chi_T(E) + g \chi_{A_1}(C_2) \chi_T(C_2) + g \chi_{A_1}(\sigma_v) \chi_T(\sigma_v) + g \chi_{A_1}(\sigma_v) \chi_T(\sigma_v)] = \\ &= \frac{1}{4} [1 \times 1 \times 9 + 1 \times 1 \times (-1) + 1 \times 1 \times 1 + 1 \times 1 \times 3] = 3 \end{aligned}$$

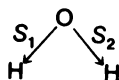
$$a_{A_2} = \frac{1}{4} [1 \times 1 \times 9 + 1 \times 1 \times (-1) + 1 \times (-1) + 1 \times (-1) \times 3] = 1$$

$$a_{B_1} = \frac{1}{4} [1 \times 1 \times 9 + 1 \times (-1) \times (-1) + 1 \times 1 \times 1 + 1 \times (-1) \times 3] = 2$$

$$a_{B_2} = \frac{1}{4} [1 \times 1 \times 9 + 1 \times (-1) \times (-1) + 1 \times (-1) \times 1 + 1 \times 1 \times 3] = 3$$

Таким образом мы находим, что полное представление состоит из суммы неприводимых представлений $3A_1, 1A_2, 2B_1$ и $3B_2$. Приведенное выше полное представление описывает все степени свободы молекулы. В инфракрасной спектроскопии мы имеем дело со всеми возможными колебаниями, которым может подвергаться молекула. Если вычесть из полного

Рис. 2.14. Векторы, изображающие две связи в молекуле H_2O .



представления неприводимые представления для трех основных поступательных движений и трех вращений, оставшиеся неприводимые представления будут описывать колебания.

Физический смысл формулы разложения можно уловить, рассматривая неприводимые представления как векторы в данной точечной группе. Общее представление также рассматривается как вектор. Скалярное произведение вектора полного представления на вектор неприводимого представления, не дающего вклада, будет равно нулю. Порядок группы используется в качестве коэффициента нормировки для того, чтобы скалярное произведение с дающим вклад вектором неприводимого представления приводило бы к числу вкладов вектора.

В другом базисе, привлеченном для того, чтобы дать более ясное представление о некоторых молекулярных колебаниях, в качестве векторов берутся связи, растягиваемые в ходе колебаний. Рассмотрим такие векторы растягиваемых связей ОН молекулы воды, изображенные на рис. 2.14. Матрицы, в которых эти векторы (S_1 и S_2) используются в качестве базиса, имеют вид:

$$E = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \sigma_v = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$C_2 = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad \sigma'_v = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$$

Полное представление χ_T выражается так:

$$\chi_T = \begin{matrix} & E & C_2 & \sigma_v & \sigma'_v \\ \begin{matrix} 2 & 0 & 2 & 0 \end{matrix} \end{matrix}$$

Разложение полного представления для растягиваемых связей ведет к A_1 и B_1 в качестве симметрий двух видов колебаний, что отвечает соответственно симметричному и асимметричному колебаниям.

2.12. ПРЯМЫЕ ПРОИЗВЕДЕНИЯ

Мы уже упоминали, что для получения характеров представления прямого произведения надо взять произведения характеров индивидуальных рядов функций. В C_{2v}

$$\begin{aligned} B_1 \times B_1 &= \underbrace{\chi_E(B_1) \times \chi_E(B_1)}_1 \underbrace{\chi_{C_2}(B_1) \times \chi_{C_2}(B_1)}_1 \underbrace{\chi_{\sigma_v}(B_1) \times \chi_{\sigma_v}(B_1)}_1 \underbrace{\chi_{\sigma_v'}(B_1) \times \chi_{\sigma_v'}(B_1)}_1 \\ &= 1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \\ &= A_1 \end{aligned}$$

т.е. $B_1 \times B_1 = A_1$. Когда имеешь дело с вырожденными неприводимыми представлениями, нужно помнить, что вырожденные базисы преобразуются попарно с характерами, соответствующими следу матрицы преобразования для обоих. Это можно показать с помощью произведения $E \times E$ в точечной группе C_{4v} . В базисе x, y для C_{4v} мы имеем

$$\begin{aligned} E &= \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} & C_4 &= \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} & C_2 &= \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \\ E \times E &= \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

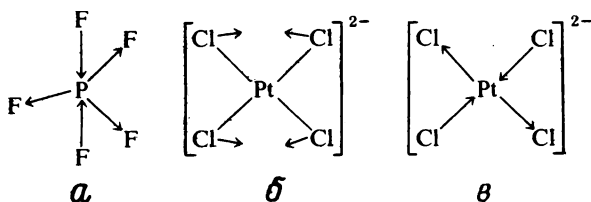
По аналогии с тем, что дает перекрестное произведение двух матриц (см. ниже), тождественное преобразование приводит к полному представлению четырех, поскольку размерность матрицы увеличивается. При перекрестном перемножении двух матриц (матрица a слева, а матрица b справа) элемент a_{11} умножается на матрицу b и дает верхний левый блок 2×2 результирующей матрицы 4×4 с, т.е. $a_{11}b_{11} = c_{11}$, $a_{11}b_{12} = c_{12}$, $a_{11}b_{21} = c_{21}$ и $a_{11}b_{22} = c_{22}$. Элемент a_{12} умножается на матрицу b и дает верхний правый блок матрицы c . Умножение матрицы b на элементы a_{21} и a_{22} дает соответственно нижние левый и правый блоки матрицы c . Характером прямого произведения матриц является произведение характеров исходных матриц. Как правило, прямые произведения матриц неприводимых представлений могут быть приводимыми.

СПИСОК ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

См. список литературы к гл. 1.

Упражнения

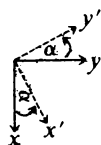
1. Определите все классы (операций симметрии) равностороннего треугольника в двумерном пространстве. (Имеются только измерения x и y , поэтому существует только ось третьего порядка C_3 и плоскости $3\sigma_v$.)
2. Получите таблицу умножения для группы молекулы NH_3 . Определите все классы.
3. Определите подгруппы в G_4^1 , G_4^2 и G_6^1 . (Группы приведены в данной главе.)
4. Покажите, что неприводимые представления E_g и B_{2g} точечной группы D_{4h} ортогональны.
5. В точечной группе C_{4v} укажите операции, которые содержат:
 - а. $2C_4$, приведенную в таблице характеров, т. е. какие из операций C_4^1 , C_4^2 , C_4^3 , или C_4^4 включает $2C_4$;
 - б. $2\sigma_v$;
 - в. $2\sigma_d$;
 - г. постройте таблицу умножения для группы операций в C_{4v} ;
 - д. может ли молекула с симметрией C_{4v} иметь дипольный момент? Если может, то где лежит его вектор?
6. Неприводимые представления можно приписать не только векторам и координатам точки, но и орбиталям атома. Используя таблицу характеров для точечной группы D_{4h} , укажите представления для p - и d -орбиталей. Центр орбиталей возьмите в качестве точки, вокруг которой производятся все операции. Почему представления p -орбитали имеют подстрочный индекс u ?
7. Для какого неприводимого представления следующие колебания образуют базис?



8. Вспомните проблему точки в декартовой системе координат с базисом x , y и z .
 - а. запишите матрицу для операции инверсии;
 - б. выполните матричное умножение, которое показывает, что $i \times \sigma_h = C_2$
 - в. заполните таблицу умножения для точечной группы C_{2h} .
9. Рассмотрите точечную группу C_{2v} в плоскости xu . Используя единичные векторы вдоль осей x и y в качестве базиса, найдите следующее представление:

$$\begin{matrix} E & C_2 & \sigma_{xz} & \sigma_{yz} \\ \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \end{matrix}$$

где C_2 расположена вдоль оси z .



Рассмотрите оси x' и y' , которые повернуты на угол $\alpha = 30^\circ$ против часовой стрелки относительно осей x и y , но лежат в одной с ними плоскости. Сохраняя C_2 вдоль оси z и плоскости σ в плоскостях xz и yz , дайте представление, для которого единичные векторы вдоль осей x' и y' служат в качестве базиса. Покажите, что следы одинаковы для каждой операции в новом и старом представлениях.

10. Получите матрицы, описывающие, каким образом наборы функций (x, y, z) , (xy, xz, yz) и $(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$ преобразуются под действием различных операций группы O . Покажите, как преобразуется след в качестве неприводимых матричных представлений, обозначенных T_1 , T_2 и E соответственно.

11. Запишите матрицы, описывающие влияние отражения на точки (x, y, z) в вертикальных плоскостях, которые лежат на равном расстоянии между плоскостями xz и yz . С помощью матричных операций определите, какой будет результирующая операция, если за каждым из этих отражений последует отражение в плоскости xy .

12. Рассмотрите молекулу AuCl_4 симметрии D_{4h} . Используйте векторы декартовых координат x , y и z каждого атома в качестве базиса для образования полного представления. Определите неприводимые представления.

13. В указанных ниже группах определите прямое произведение представлений и приведите их, если это возможно.

а. $A_2 \times B_1$ в C_{2v} ;

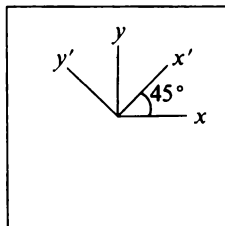
б. $E \times E$ в C_{4v} ;

в. $E \times E$ в C_{3v} .

14. Рассмотрите два комплексных иона, *цис*-(CoF_4Cl_2) $^{3-}$ и *транс*-(CoF_4Cl_2) $^{3-}$. Для каждого из этих ионов найдите обозначения симметрии d -орбиталей.

15. В упр. 10 мы должны были показать, что совокупности функций (x, y, z) , (xz, yz, xy) и $(x^2 - y^2, 2z^2 - x^2 - y^2)$ преобразуются в точечной группе O соответственно как T_1 , T_2 и E . В таблице характеров эта информация имеется, но ее становится недостаточно, если приходится оперировать с произведениями функций $(xy, xz$ и т. д.), и она не показывает, как преобразуются произведения трех функций (например, xyz). Произведения трех функций соответствуют функциям f -орбиталей [$x^3, y^3, z^3, xyz, x(y^2 - z^2), y(z^2 - x^2), z(x^2 - y^2)$]. Возьмите эти комбинации для того, чтобы узнать, как преобразуются в точечной группе C_{2v} семь f -орбиталей.

16. Используйте этот квадрат для решения следующих задач. Предположите, что квадрат является аналогом таблицы, т.е. он не может остаться неизменным, если его перевернуть вверх ногами. Две системы координат имеют общую ось z , перпендикулярную плоскости чертежа.



Рассмотрите отражение σ_{xz} . (Поскольку координата z имеет фиксированное значение, считайте эту задачу двумерной.)

а. Выведите матрицу, соответствующую отражению σ_{xz} в системе координат x, y .

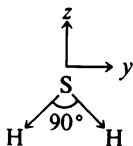
б. Выведите матрицу, соответствующую отражению σ_{xz} в системе координат x', y' .

в. Покажите, что σ'_{xz} в новой системе координат x', y' связана с σ_{xz} преобразованием подобия типа

$$\sigma'_{xz} = T^{-1} \sigma_{xz} T$$

Получите матрицу **T** и проверьте уравнение. Символы, выделенные жирными буквами, обозначают матрицы.

17. а. Мы обсуждали проблему использования связей ОН молекулы воды для образования базиса для матриц представлений 2×2 в группе C_{2v} . Рассмотрите молекулы H_2S и задайтесь углом 90° . Запишите четыре матрицы для операций симметрии в C_{2v} , используя связи S—H в качестве базиса.



б. На самом деле ту же самую информацию можно получить с помощью совокупности осей **z** и **y**, связанной с ядром S так, как это показано на рисунке, если ось **z** совпадает с осью C_2 , а ось **y** лежит в плоскости молекулы. Выпишите матрицы, используя базис **z** и **y**.

в. Допустим, что R — матрица для некоторой операции в остовах **z**, **y** и что R' — соответствующая матрица в остовах связей S—H. Тогда некоторое преобразование π точек в плоскости будет превращать R в R' за счет преобразования подобия, т. е.

$$R' = \pi^{-1} R \pi$$

Запишите матрицу π .

18. Следующий отрывок взят из работы в J. Chem. Ed. 49, 341 (1972): В недавнем сообщении Шафер и Цивин указали, что хорошо известное теоретическое уравнение

$$n(\gamma) = \frac{1}{g} \sum_R \chi_R \chi_R^{(\gamma)} \quad (1)$$

не подходит для линейных групп. С помощью уравнения (1) определяют, сколько раз $n(\gamma)$ данный тип симметрии γ будет встречаться в приводимом представлении данной молекулы; χ_R — характер приводимого представления Γ ; $\chi_R^{(\gamma)}$ — характер неприводимого представления; R — индекс, используемый для обозначения каждой операции симметрии группы.

Схема метода

1) Зададимся низкой молекулярной симметрией, которая соответствует подгруппе G молекулярной группы G^0 .

2) Свяжем векторы декартовой системы координат с каждым атомом. (Ось z должна располагаться вдоль оси максимальной симметрии исходной группы.)

3) Используя стандартные методы, получим характеры представления Γ_{reduc} .

4) Рассчитаем по уравнению (1) величины каждого $n(\gamma)$.

5) Наконец, сравним базисные векторы неприводимых представлений G^0 с векторами, полученными для молекулы в предположении G .

(Под «базисными векторами», согласно правилу 5, понимают функции x , y , z , $x^2 - y^2$ и т. д., находящиеся в правых столбцах таблицы характеров.)

а. К какой группе симметрии принадлежит молекула ацетилена (C_2H_2)?

б. Почему уравнение (1) не подходит для групп, к которым принадлежат линейные молекулы?

в. Используйте данный метод (с $G = D_{2h}$) для получения неприводимых представлений (в точечной группе, к которой принадлежит C_2H_2) для базиса, включающего векторы x , y , z , привязанные к каждому атому.

3. ТЕОРИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ И СВЯЗАННЫЕ С НЕЙ АСПЕКТЫ СИММЕТРИИ

ВВЕДЕНИЕ

3.1. ОПЕРАТОРЫ

Предмету этой главы посвящены целые книги, что справедливо и для многих других тем настоящей монографии. В данной главе будут только кратко изложены основы теории молекулярных орбиталей (МО), которой должен владеть современный химик. Наше внимание будет сосредоточено на тех аспектах, которые необходимы для дальнейшего обсуждения спектральных методов. Очевидно, что глубокое понимание спектроскопии, реакционной способности и физических свойств вещества возможно лишь при условии, если мы научимся интерпретировать эти явления в терминах распределения электронной плотности в молекуле.

В принципе вся информация относительно свойств системы, состоящей из N частиц, заключена в волновой функции ψ , которая зависит только от координат N частиц и времени. Если время входит в волновую функцию явным образом, то она называется зависящей от времени волновой функцией; если это не так, то говорят, что система находится в стационарном состоянии. Величина $\psi^*\psi$ (где ψ^* является величиной, комплексно сопряженной с ψ) пропорциональна вероятности нахождения электрона в данной точке.

Каждой наблюдаемой характеристике системы соответствует линейный оператор Эрмита $\hat{\alpha}$; математические свойства этого оператора характеризуют наблюдаемый параметр. Эрмитову операцию можно записать так:

$$\int \psi_i^* \hat{\alpha} \psi_j d\tau = \int \psi_j (\hat{\alpha} \psi_i)^* d\tau$$

Мы будем записывать этот интеграл в сокращенном виде:

$$\langle \psi_i | \hat{\alpha} | \psi_j \rangle$$

Для того чтобы построить оператор $\hat{\alpha}$ для данного наблюдаемого параметра, необходимо записать классическое выражение через координаты q , импульсы и время. Время и координаты остаются без изменения, а импульс в декартовых координатах p_q заменяется оператором дифференцирования, т. е.

$$p_q = -i\hbar(\partial/\partial q)$$

где q — координата, сопряженная с p_q . Например, квантовомеханический оператор для кинетической энергии \hat{T} можно получить, записав вначале

классическое выражение для кинетической энергии:

$$T = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2$$

Импульс $= mv = p$, поэтому

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \\ \hat{T} &= \frac{1}{2m} \left[\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 + \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 + \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 \right] = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \end{aligned}$$

где

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Если оператор $\hat{\alpha}$ соответствует наблюдаемому параметру и если ψ_s , волновая функция состояния, является собственной функцией оператора $\hat{\alpha}$, тогда $\hat{\alpha}\psi_s = a_s\psi_s$, где a_s — число. Экспериментатор, проводящий измерения величины, соответствующей $\hat{\alpha}$, будет всегда получать a_s . Волновые функции являются собственными функциями оператора Гамильтона, который при действии на них дает в качестве собственных значений энергии, т.е. числа

$$\hat{H}\psi_n = E\psi_n \quad (3.1)$$

Оператор углового момента относительно оси z является таким же оператором:

$$\hat{L}_z\psi_n = l_z\psi_n, \quad \text{где } l_z = 0, 1, 2, \dots, (n-1) \quad (3.2)$$

Некоторые свойства системы нельзя охарактеризовать собственными функциями оператора, соответствующего данному параметру. Тогда при измерении этого параметра будет получаться не один и тот же результат, а распределение результатов. Средняя, или ожидаемая, величина $\langle a_s \rangle$ выражается как

$$\langle a_s \rangle = \frac{\langle \psi_s | \hat{\alpha} | \psi_s \rangle}{\langle \psi_s | \psi_s \rangle} \quad (3.3)$$

ψ обычно не является собственной функцией оператора $\hat{\alpha}$, но, используя уравнение (3.3), можно получить среднюю величину.

* Оператор ∇ носит название «набла», а ∇^2 (набла в квадрате) называется оператором Лапласа и обозначается иначе — Δ . — Прим. перев.

В этой книге нам придется столкнуться со многими операторами. Мы рассмотрим их по мере необходимости. Непосредственно мы будем иметь дело с оператором Гамильтона и уравнением Шредингера:

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

Это уравнение не может быть решено непосредственно для энергии E молекулярной системы, поскольку невозможно найти функцию ψ , для которой $\hat{H}\psi/\psi$ будет постоянной и не зависящей от положения электрона. Поэтому мы усредним $\hat{H}\psi$ по всему пространству, умножив на ψ^* и проинтегрировав по всему пространству:

$$\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau = \int \psi^* E \psi d\tau = E \int \psi^* \psi d\tau$$

так что

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (3.4)$$

Оператор Гамильтона для большинства систем легко записать в виде

$$\hat{H} = -(\hbar^2/8\pi^2m)\nabla^2 + V$$

где V —потенциальная энергия системы. Так же легко можно записать и другие операторы, взяв классическое выражение для интересующего нас параметра и заменив импульс на $-\hbar\partial/\partial x$. Таким образом, если у нас была корректная волновая функция и нам удалось взять результирующие интегралы, то тогда мы можем рассчитать все характеристики молекулы. К сожалению, на практике такие расчеты удастся осуществить очень редко.

В методе ЛКАО—МО [линейные комбинации атомных орбиталей (АО)—молекулярные орбитали], предназначенном для решения этой проблемы, волновые функции ψ_j результирующих молекулярных орбиталей j аппроксимируются линейными комбинациями атомных орбиталей

$$\psi_j = \sum_r C_{jr} \varphi_r \quad (3.5)$$

где C_{jr} —коэффициент, описывающий вклад φ_r в j -ю молекулярную орбиталь. Полная волновая функция основного электронного состояния Ψ представляет собой произведение волновых функций отдельных молекулярных орбиталей. Как мы покажем, не вдаваясь в подробности, ψ_j образуют базис для неприводимых представлений молекулярной точечной группы. Поэтому, чтобы получить симметрию полной волновой функции основного электронного состояния, надо взять прямое произведение неприводимых представлений занятых ψ_j .

Различные методы расчета молекулярных орбиталей соответствуют различным приближениям. В одном из таких приближений пренебрегают согласованностью движения электронов в молекуле. Если в молекуле два электрона, то любой электрон избегает находиться в области, занятой другим электроном. Поэтому движение одного электрона будет скорре-

лировано с движением второго электрона. Когда такой корреляцией пренебрегают, результирующие ψ_j описывают систему через координаты одного электрона. Такие волновые функции называют *одноэлектронными молекулярными орбиталями*. При описании молекулы два электрона добавляются к каждой из одноэлектронных МО.

Для наглядности решим проблему определения наших волновых функций, используя двумерный базис ϕ_1 и ϕ_2 (т. е. две атомные орбитали двух различных атомов). Уравнение (3.5) для нашей волновой функции имеет вид

$$\psi = C_1\phi_1 + C_2\phi_2$$

Подставив выражение для ψ в уравнение (3.4), получим

$$E = \frac{\int (C_1\phi_1 + C_2\phi_2) \hat{H} (C_1\phi_1 + C_2\phi_2) d\tau}{\int (C_1\phi_1 + C_2\phi_2)(C_1\phi_1 + C_2\phi_2) d\tau} =$$

$$= \frac{\int [C_1\phi_1 \hat{H} C_1\phi_1 + C_1\phi_1 \hat{H} C_2\phi_2 + C_2\phi_2 \hat{H} C_1\phi_1 + C_2\phi_2 \hat{H} C_2\phi_2] d\tau}{\int [C_1\phi_1 C_1\phi_1 + C_2\phi_2 C_1\phi_1 + C_1\phi_1 C_2\phi_2 + C_2\phi_2 C_2\phi_2] d\tau}$$

Поскольку C_1 и C_2 являются константами, их можно вынести за знак интеграла. Обозначим $\int \phi_i \hat{H} \phi_j d\tau$ как H_{ij} , а $\int \phi_i \phi_j d\tau$ как S_{ij} . Кроме того, $H_{21} = H_{12}$ и $S_{12} = S_{21}$, что приводит к уравнению (3.6):

$$E = \frac{C_1^2 H_{11} + 2C_1 C_2 H_{12} + C_2^2 H_{22}}{C_1^2 S_{11} + 2C_1 C_2 S_{12} + C_2^2 S_{22}} \quad (3.6)$$

Упомянутые типы интегралов получили различное наименование:

интегралы H_{ii} называются *кулоновскими*,

интегралы H_{ij} — *резонансными* и

интегралы S_{ij} — *интегралами перекрывания*. Для нормированных АО $S_{ii} = 1$.

Для определения коэффициентов C_1 и C_2 используется *вариационный принцип*, что дает систему с минимальной энергией, т. е. наиболее устойчивую систему. Полученная энергия носит название *вариационной*; она зависит от того, насколько хороша наша волновая функция

E (вариационная энергия) $> E_0$ (энергия основного состояния) (3.7)

Минимизация, т. е. вариационная процедура, проводится путем приравнивания нулю частных производных E по каждому из коэффициентов C . Взяв частные производные уравнения (3.6) по каждому из коэффициентов, приравняв и $\partial E / \partial C_1$, и $\partial E / \partial C_2$ нулю и сгруппировав члены, мы получим

$$C_1 (H_{11} - E S_{11}) + C_2 (H_{12} - E S_{12}) = 0 \quad (3.8)$$

$$C_1 (H_{21} - E S_{21}) + C_2 (H_{22} - E S_{22}) = 0$$

Это дает нам два однородных линейных уравнения с двумя неизвестными. Тривиальным решением является $C_1 = C_2 = 0$, но оно требует $\psi = 0$ (поскольку $\psi = C_1\phi_1 + C_2\phi_2$). Другие решения существуют только для определенных значений E , которые можно получить при решении секулярного* уравнения

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0 \quad (3.9)$$

Детерминант раскрывается и решается с помощью стандартных математических методов. По существу мы решаем два линейных однородных уравнения с двумя неизвестными. Детерминант $n \times n$ дает полиномиальное уравнение относительно энергии n -го порядка с n корнями. Поскольку размерность детерминанта n равна числу атомных орбиталей, мы получаем n значений энергии или n молекулярных орбиталей из n атомных орбиталей. В том случае, когда два атома одинаковы, мы имеем

$$(H_{11} - E)^2 - (H_{12} - S_{12}E)^2 = 0$$

(при $S_{11} = S_{22} = 1$). Корнями этого уравнения являются

$$E_1 = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}} \quad \text{и} \quad E_2 = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}} \quad (3.10)$$

Взятие интегралов или получение их приближенных значений позволяет получить энергии. Полученные таким образом энергии можно снова подставить в уравнение (3.8), что дает новое уравнение $C_1^2 + C_2^2 = 1$, с помощью которого определяют коэффициенты C_1 и C_2 . Третье уравнение необходимо потому, что уравнения (3.8) не являются независимыми (детерминант равен нулю).

Если структура молекулы известна, интегралы S_{12} рассчитывают непосредственно. Для сложных молекул интегралы H_{11} и H_{12} не могут быть рассчитаны точно.

Для молекулы водорода гамильтониан выглядит так:

$$(-\hbar^2/8\pi^2m)\nabla^2 - e^2/r_{A,1} - e^2/r_{B,1} - e^2/r_{A,2} - e^2/r_{B,2} + e^2/r_{A,B} + e^2/r_{1,2}$$

Два ядра помечены буквами A и B , а два электрона — цифрами 1 и 2. Заряд электрона равен e , расстояние от ядра A до электрона 1 составляет $r_{A,1}$ и т. д. Мы берем интегралы для различных членов гамильтониана по отдельности. Поэтому один интеграл $\int \phi_i H \phi_j d\tau$ расчленяется на множество других. Решить интегралы межэлектронного отталкивания $\langle \phi_i | e^2/r_{12} | \phi_j \rangle$ особенно трудно. Теперь можно хорошо себе представить, насколько сложен гамильтониан и сколько интегралов необходимо взять даже для такой молекулы, как PCl_5 . Расчеты по методам *ab initio*** оперируют со все-

* Это уравнение иначе называется вековым.—Прим. перев.

** Методы *ab initio* называются также неэмпирическими.—Прим. перев.

ми интегралами, поэтому они имеют практическое значение только в случае небольших молекул или в отсутствие дефицита во времени ЭВМ.

Способы оценки величин этих интегралов соответствуют различным методам расчетов молекулярных орбиталей. В дальнейшем мы вернемся к более подробному описанию некоторых из этих методов.

3.2. МАТРИЧНАЯ ЗАПИСЬ РАСЧЕТОВ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

В современных подходах к решению проблемы собственных значений используется матричный формализм. Поскольку квантовомеханическое описание многих спектральных методов, рассмотренных в книге, проводится на матричном языке для того, чтобы читатель получил общее представление, изложим предыдущий раздел в новых терминах. Решениями секулярных уравнений являются собственные значения оператора Гамильтона \hat{H} , поэтому $\hat{H}\psi = E\psi$ можно записать в приближении ЛКАО в матричной форме в виде

$$[\hat{H}_{ij}][C] = [S][C][E] \quad (3.11)$$

где $[C]$ — матрица коэффициентов, $[\hat{H}_{ij}]$ — энергетическая матрица элементов $\langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle$, $[S]$ — матрица перекрывания и $[E]$ — диагональная матрица энергий орбиталей по одной для каждой МО. Необходимо определить матрицы $[E]$ и $[C]$.

Разделив обе части уравнения (3.11) на $[C]$, получим

$$[C]^{-1}[\hat{H}_{ij}][C] = [S][E] \quad (3.12)$$

Матрица коэффициентов в действительности представляет собой преобразование подобия, которое диагонализует матрицу $[\hat{H}_{ij}]$, приводя ее к единичной матрице $[S]$. Энергии, как и коэффициенты ЛКАО соответствующей молекулярной орбитали, получают непосредственно из диагонализированной матрицы $[\hat{H}]$.

3.3. ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ

Теория возмущений оказывается полезной в квантовой механике, если необходимо установить эффект малого возмущения системы, состояние которой в отсутствие возмущения известно. По существу у нас есть решение

$$\hat{H}^0 \psi_i^0 = E_i^0 \psi_i^0$$

Мы же хотим определить влияние некоторого возмущения на данную i -ю молекулярную орбиталь, т. е.

$$\hat{H} \psi_i = E_i \psi_i \quad (3.13)$$

где

$$\hat{H} = \hat{H}^{\circ} + \hat{H}' \quad (3.14)$$

а член \hat{H}' представляет собой малое возмущение системы. Можно показать, что поправка первого порядка по энергии дается формулой

$$E_i^1 = \langle \psi_i^{\circ} | \hat{H}' | \psi_i^{\circ} \rangle \quad (3.15)$$

Поправку к исходной волновой функции ψ_i^1 можно записать как линейную комбинацию k невозмущенных волновых функций исходной системы:

$$\psi_i^1 = \sum_{k \neq i} a_{ik} \psi_k^{\circ} \quad (3.16)$$

Путем подмешивания подходящей волновой функции свободного возбужденного состояния к волновой функции основного состояния можно поляризовать или исказить основное состояние молекулы любым удобным нам способом. Вклады различных волновых функций ψ_k° в нашу возмущенную систему определяются коэффициентами a_{ik} :

$$a_{ik} = \frac{\langle \psi_k^{\circ} | \hat{H}' | \psi_i^{\circ} \rangle}{E_k^{\circ} - E_i^{\circ}} \quad (k \neq i) \quad (3.17)$$

Таким образом, наши конечные выражения для энергии и волновой функции возмущенной орбитали E_i и ψ_i с поправкой первого порядка выглядят так:

$$E_i = E_i^{\circ} + \langle \psi_i^{\circ} | \hat{H}' | \psi_i^{\circ} \rangle \quad (3.18)$$

и

$$\psi_i = \psi_i^{\circ} + \sum_{k \neq i} \frac{\langle \psi_k^{\circ} | \hat{H}' | \psi_i^{\circ} \rangle}{E_i^{\circ} - E_k^{\circ}} \psi_k^{\circ} \quad (3.19)$$

Отметим, что волновая функция нулевого порядка дает нам энергию первого порядка.

Формула для поправки второго порядка по энергии имеет вид

$$E_i^{(2)} = \sum_{k \neq i} \frac{\langle \psi_i^{\circ} | \hat{H}' | \psi_k^{\circ} \rangle \langle \psi_k^{\circ} | \hat{H}' | \psi_i^{\circ} \rangle}{E_i^{\circ} - E_k^{\circ}} \quad (3.20)$$

Она демонстрирует результат, который мы получили бы при строгом решении секулярного детерминанта 2×2 (последний выбран потому, что его можно легко решить). Снова используем наши исходные волновые функции и новый гамильтониан \hat{H} . Запишем $\langle \psi_1^{\circ} | \hat{H} | \psi_1^{\circ} \rangle$ в виде H_{11} и $\langle \psi_2^{\circ} | \hat{H} | \psi_2^{\circ} \rangle$ в виде H_{22} , что дает

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0$$

который в свою очередь превращается в уравнение

$$E^2 - (H_{11} + H_{22})E + (H_{11}H_{22} - H_{12}^2) = 0$$

с корнями

$$E = \frac{H_{11} + H_{22} \pm \sqrt{H_{11}^2 + H_{22}^2 - 2H_{11}H_{22} + 4H_{12}^2}}{2}$$

Если пренебречь H_{12} , получим

$$E_1 = H_{11} = E_1^0 + \langle \psi_1^0 | \hat{H}' | \psi_1^0 \rangle \quad \text{и} \quad E_2 = H_{22} = E_2^0 + \langle \psi_2^0 | \hat{H}' | \psi_2^0 \rangle$$

С помощью приведенных выше уравнений, учитывающих возмущение, можно непосредственно записать

$$E_1 = E_1^0 + \langle \psi_1^0 | \hat{H}' | \psi_1^0 \rangle \quad \text{и} \quad E_2 = E_2^0 + \langle \psi_2^0 | \hat{H}' | \psi_2^0 \rangle$$

Теперь мы видим, что теорию возмущений первого порядка можно использовать только в том случае, когда недиагональные элементы по сравнению с диагональными пренебрежимо малы.

Поправка второго порядка по энергии дает

$$E_1 = H_{11} - \frac{H_{12}^2}{H_{22} - H_{11}}$$

$$E_2 = H_{22} - \frac{H_{12}^2}{H_{11} - H_{22}}$$

что еще ближе к точному решению.

СИММЕТРИЯ В КВАНТОВОЙ МЕХАНИКЕ

3.4. ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ В КАЧЕСТВЕ ОСНОВЫ ДЛЯ НЕПРИВОДИМЫХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ

Поскольку энергия молекулы не зависит от времени и положения молекулы в пространстве, гамильтониан не должен меняться при проведении над системой операции симметрии. (Напомним, что операция симметрии приводит к эквивалентной конфигурации, которая физически неотличима от исходной конфигурации.) Следовательно, любая операция симметрии должна коммутировать с гамильтонианом, т.е. $\hat{H}\hat{R} = \hat{R}\hat{H}$. Подобно неприводимым представлениям, собственные функции составляются таким образом, чтобы они были ортонормированными:

$$\int \psi_i^* \psi_j d\tau = \delta_{ij}$$

т.е. $\delta = 0$, если $i \neq j$, и $\delta = 1$, если $i = j$. Тогда нет никаких сомнений в том, что волновые функции образуют базис для неприводимых представлений.

Если мы возьмем волновое уравнение

$$\hat{H}\psi_i = E_i\psi_i$$

и умножим обе его части на оператор симметрии \hat{R} , то получим (для невырожденных собственных значений)

$$\hat{H}\hat{R}\psi_i = E_i\hat{R}\psi_i$$

где $\hat{R}\hat{H}\psi = \hat{H}\hat{R}\psi$ и E коммутирует с \hat{R} , поскольку E_i — константа. Следовательно, $\hat{R}\psi_i$ является собственной функцией. Поскольку ψ_i нормирована, нормированной должна быть также и $\hat{R}\psi_i$, ибо при операции симметрии длина вектора не меняется. Поэтому

$$\hat{R}\psi_i = \pm 1\psi_i$$

Мы только что показали, что при использовании каждой операции точечной группы применительно к ψ_i (невырожденной) мы получаем представление группы с характеристиками ± 1 , т.е. одномерное и поэтому неприводимое представление. Таким образом, собственные функции (невырожденные) молекулы представляют собой базис для неприводимых представлений. Можно показать, что то же самое справедливо и для вырожденных собственных функций.

Любой интеграл, включающий произведение молекулярных орбиталей, принадлежащих к двум различным неприводимым представлениям, должен быть равен нулю. Для того чтобы показать это, допустим, что ψ_a и ψ_b представляют собой такие молекулярные орбитали, которые являются собственными функциями \hat{R} с собственными значениями a и b . Таким образом, $\langle \psi_a | \hat{H} \hat{R} | \psi_b \rangle = b \langle \psi_a | \hat{H} | \psi_b \rangle$. Поскольку $\hat{H}\hat{R} = \hat{R}\hat{H}$, имеем

$$\langle \psi_a | \hat{H} \hat{R} | \psi_b \rangle = \langle \psi_a | \hat{R} \hat{H} | \psi_b \rangle = \langle \hat{R} \psi_a | \hat{H} | \psi_b \rangle$$

\hat{R} (подобно всем операторам, имеющим физический смысл) является эрмитовым оператором, поэтому

$$\langle \hat{R} \psi_a | \hat{H} | \psi_b \rangle = a \langle \psi_a | \hat{H} | \psi_b \rangle$$

Мы только что показали, что

$a \langle \psi_a | \hat{H} | \psi_b \rangle = b \langle \psi_a | \hat{H} | \psi_b \rangle$; поскольку $a \neq b$, интеграл $\langle \psi_a | \hat{H} | \psi_b \rangle$ должен быть равен нулю.

3.5. ПРОЕКЦИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

В квантовой механике все методы расчета базируются на ЛКАО, которые сами по себе образуют базис для неприводимого представления, что удобно, хотя и не является необходимостью. Далее мы покажем, как симметрия сама по себе дает значительную информацию о составляющих молекулярные орбитали атомных орбиталях. В последней главе было показано, что любая математическая функция (например, точки, $3N$ декартовых векторов или векторы химических связей) может

быть использована в качестве базиса для неприводимого представления. Можно также довольно просто показать, что в качестве базиса для неприводимого представления допустимо использовать валентные орбитали данной молекулы. Для примера получим следы неприводимых представлений для трех АО, включающих π -орбитали нитрит-иона, показанные в системе координат на рис. 3.1.

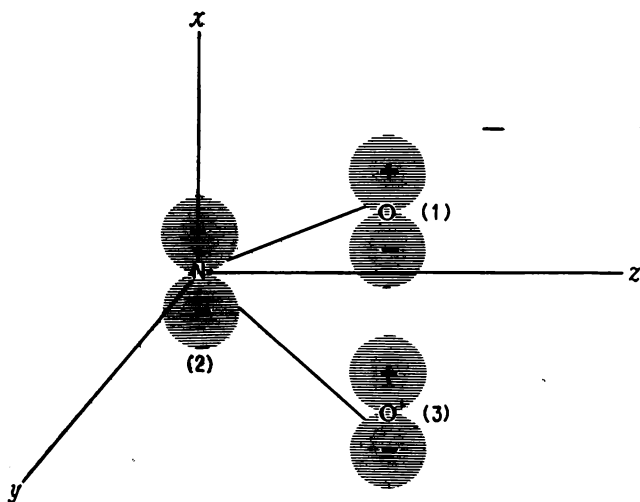


Рис. 3.1. Базис из АО для π -орбиталей нитрит-иона. (Ось x перпендикулярна плоскости NO_2 .)

Напомним, что ранее, когда мы осуществляли операции симметрии над двумя векторами \mathbf{a} и \mathbf{b} , многие операции симметрии преобразовывали один вектор в другой и след матрицы представления был таким образом равен нулю, причем недиагональными были только ненулевые элементы. Поэтому на рис. 3.1 мы видим, что, когда O_1 переходит в O_3 с помощью C_2 и σ_v , вклады в полный характер со стороны орбиталей кислорода равны нулю. Это справедливо в любом случае, когда обмениваются атомы. Операции C_2 и σ_{xz} над орбиталью атома азота p_z приводят соответственно к -1 и $+1$. Отражение в плоскости yz изменяет знак p -орбиталей, что приводит к вкладу -1 со стороны каждой из трех p -орбиталей. Общее представление есть (точечная группа C_{2v} ; напомним, что ось x перпендикулярна плоскости)

$$\begin{array}{ccccccc} C_{2v} & E & C_2 & \sigma_v(xz) & \sigma_v'(yz) & & \\ & & & 1 & +1 & -1 & -3 \end{array}$$

Разложение полного представления дает A_2 и $2B_1$, т.е. симметриями трех МО (из трех АО мы должны получить три МО), образованных из указанных АО, должны быть A_2 , B_1 и B_1 .

Теперь, чтобы получить более подробную информацию о волновых функциях, применим метод с использованием *проекционных операторов* \hat{P} . Проекционные операторы определены на базисе (в этом примере базисом являются три p -орбитали) и устраняют (превращают в нуль) любой элемент базиса, который не дает вклада в данное неприводимое представление. При использовании проекционных операторов мы обычно имеем дело с одной атомной орбиталью (или линейной комбинацией АО) (например, с ϕ_1 , p -орбиталью атома 1 на рис. 3.1) и одновременно с оператором

$$\hat{P} = \frac{l}{h} \sum_R \chi_R \hat{R} \quad (3.21)$$

где \hat{R} — оператор симметрии, χ_R характер этой операции в соответствующей точечной группе, l — размерность неприводимого представления и h — порядок группы. Суммирование проводится по всем операциям симметрии точечной группы. Поэтому, если мы осуществляем операцию над ϕ_1 нитрит-иона, используя проекционный оператор неприводимого представления A_2 , то получаем

$$\psi(\text{для } A_2) = \hat{P}(A_2)\phi_1 = \frac{1}{4} [(1)E\phi_1 + (1)C_2\phi_1 + (-1)\sigma_v\phi_1 + (-1)\sigma'_v\phi_1]$$

Числа в скобках представляют собой характеры неприводимого представления A_2 . Далее проведем обозначенную операцию с ϕ_1 и покажем, во что превратилась ϕ_1 . Получилась молекулярная орбиталь

$$\begin{aligned} \hat{P}(A_2)\phi_1 &= \frac{1}{4} [(1)(1)\phi_1 + (1)(-1)\phi_3 + (-1)(1)\phi_3 + (-1)(-1)\phi_1] = \\ &= N[\phi_1 - \phi_3] \end{aligned}$$

соответствующая неприводимому представлению A_2 . Не будем обращать внимания на коэффициент $1/4$, поскольку нам надо получить абсолютные, а не относительные значения нормированных волновых функций, являющиеся следствием действия операторов.

Если для проведения операции выбрать орбиталь ϕ_2 , мы должны получить

$$\begin{aligned} \hat{P}(A_2)\phi_2 &= \\ &= \frac{1}{4} [(1)(1)\phi_2 + (1)(-1)\phi_2 + (-1)(1)\phi_2 + (-1)(-1)\phi_2] = 0 \end{aligned}$$

Полученный результат может означать, что A_2 отсутствует, но об этом нам уже известно из разложения следа приводимого представления. В таком случае на атоме 2 в МО симметрии A_2 существует узел.

Для того чтобы нормировать только что полученную волновую функцию, осуществим преобразование

$$\int (C_1\phi_1 - C_1\phi_3)^2 d\tau = C_1^2 \int \phi_1^2 d\tau - 2C_1^2 \int \phi_1\phi_3 d\tau + C_1^2 \int \phi_3^2 d\tau = 1$$

Напомним, что φ_1 и φ_3 имеют один и тот же коэффициент. Используя ортонормированный базис, имеем

$$\int \varphi_1^2 d\tau = 1, \quad \int \varphi_1 \varphi_3 d\tau = 0 \quad \text{и} \quad \int \varphi_3^2 d\tau = 1$$

Эти подстановки превращают нормированное уравнение в следующее:

$$2C_1^2 = 1 \quad \text{или} \quad C_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

Нормированная функция есть

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_3)$$

Из разложения полного представления следует, что МО симметрии A_1 отсутствует. Используем $\hat{P}(A_1)$, чтобы получить такой же результат. Сначала рассмотрим

$$\hat{P}(A_1)\varphi_1 = \frac{1}{4}[(1)(1)\varphi_1 + (1)(-1)\varphi_3 + (1)(1)\varphi_3 + (1)(-1)\varphi_1] = 0$$

Взяв другие p -орбитали, увидим, что МО симметрии A_1 отсутствуют. Далее применим $\hat{P}(B_2)$ к φ_1 :

$$\hat{P}(B_2)\varphi_1 = \frac{1}{4}[(1)\varphi_1 + (+1)\varphi_3 + (-1)\varphi_3 + (-1)\varphi_1] = 0$$

Мы знаем, что существуют две МО симметрии B_1 . В соответствии с этим

$$\begin{aligned} \hat{P}(B_1)\varphi_1 &= \frac{1}{4}[(1)(1)\varphi_1 + (-1)(-1)\varphi_3 + (1)(1)\varphi_3 + (-1)(-1)\varphi_1] = \\ &= N[\varphi_1 + \varphi_3] \end{aligned}$$

Если мы подействуем $\hat{P}(B_1)$ на φ_2 , то получим следующий результат:

$$\hat{P}(B_1)\varphi_2 = \frac{1}{4}[(1)(1)\varphi_2 + (-1)(-1)\varphi_2 + (1)(1)\varphi_2 + (-1)(-1)\varphi_2] = \varphi_2$$

Таким образом, проекционные операторы приводят к двум МО симметрии B_1 : $\psi = N(\varphi_1 + \varphi_3)$ и $\psi = \varphi_2$. Волновые функции молекулярной орбитали A_2 и двух молекулярных орбиталей B_1 , которые мы получили, называются *приведенными по симметрии линейными комбинациями атомных орбиталей*. Поскольку МО B_1 имеют аналогичные симметрии, они могут смешиваться, так что любая линейная комбинация этих двух МО также имеет такую симметрию, чтобы быть одной из двух МО B_1 , т.е. указанными МО могут быть

$$\psi_1 = a\varphi_1 + b\varphi_2 + a\varphi_3$$

$$\psi_2 = a'\varphi_1 - b'\varphi_2 + a'\varphi_3$$


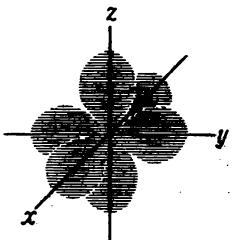
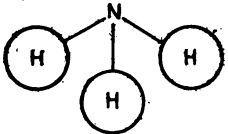
Величины a и b зависят от энергий атомных орбиталей ϕ_1 и ϕ_2 и их интегралов перекрывания. Таким образом, мы не можем идти дальше в определении волновых функций, не рассчитав молекулярных орбиталей. В последующих разделах мы изложим приближенные методы таких расчетов. В данный момент мы можем сделать одно обобщение. Поскольку операции симметрии, которые обменивали бы орбиталь кислорода с орбиталью азота, отсутствуют, орбиталь азота должна образовывать собственное неприводимое представление.

Теперь мы в состоянии изобразить полученные нами МО; они показаны на рис. 3.2.

Если провести операции симметрии точечной группы C_{2v} над орбиталями, изображенными на рис. 3.2, то можно обнаружить, что их формы преобразуются в соответствии с метками симметрии.

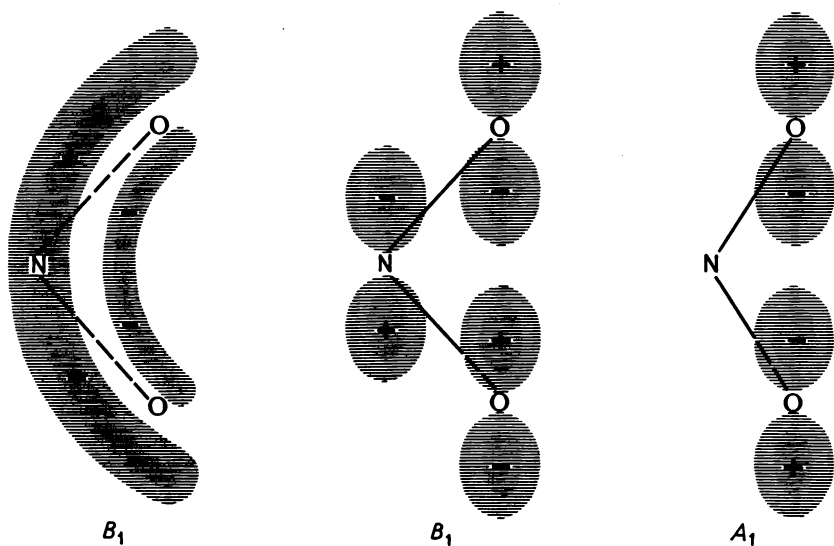
В качестве другого примера возьмем молекулу аммиака, принадлежащую к точечной группе C_{3v} , которая характеризуется наличием более чем одного элемента в каждом классе и дважды вырожденного неприводимого представления. Система координат для этой молекулы приведена на рис. 3.3. Наша работа будет состоять в следующем:

1) Прежде всего выведем полное представление и разложим его.

Формы орбиталей	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
	1	1	1
	3	0*	1
	3	0	1
Полное	7	1	3

$${}^*C_3 \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

(след равен 0)

Рис. 3.2. Формы молекулярных π -орбиталей нитрит-иона.

Разложив полное представление, получим

$$a_{A_1} = \frac{1}{6} [1 \times 1 \times 7 + 2 \times 1 \times 1 + 3 \times 1 \times 3] = 3$$

$$a_{A_2} = \frac{1}{6} [1 \times 1 \times 7 + 2 \times 1 \times 1 + 3 \times (-1) \times 3] = 0$$

$$a_E = \frac{1}{6} [1 \times 2 \times 7 + 2 \times (-1) \times 1 + 0] = 2$$

Никакая операция симметрии не может перевести атом водорода в атом азота, поэтому мы можем отделить от образовавшегося полного приводимого представления орбитали водорода (3, 0, 1) и найти A_1 и E . Этим же самым путем мы можем рассмотреть атомы водорода и азота по отдельности.

2) Займемся далее проекционными операторами \hat{P}_{A_1} и \hat{P}_E . В использовании оператора \hat{P}_{A_2} необходимости нет, поскольку из разложения полного представления ясно, что орбитали с такой симметрией отсутствуют. Для этой цели пометим наши молекулярные орбитали следующим образом:

$$\varphi_1 = N2s$$

$$\varphi_2 = N2p_x$$

$$\varphi_3 = N2p_y$$

$$\varphi_4 = N2p_z$$

$$\varphi_5 = H_5 1s \text{ } (\sigma_v \text{ включает } H_5)$$

$$\varphi_6 = H_6 1s \text{ } (\sigma'_v \text{ включает } H_6)$$

$$\varphi_7 = H_7 1s \text{ } (\sigma''_v \text{ включает } H_7)$$

Действие \hat{P}_{A_1} на φ_5 .

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \frac{1}{6} [1E\varphi_5 + 1C_3\varphi_5 + 1C_3^2\varphi_5 + 1\sigma_v\varphi_5 + 1\sigma'_v\varphi_5 + 1\sigma''_v\varphi_5] = \\ &= \frac{1}{6} [\varphi_5 + \varphi_7 + \varphi_6 + \varphi_5 + \varphi_6 + \varphi_7] = \\ &= \frac{1}{6} [2\varphi_5 + 2\varphi_6 + 2\varphi_7]\end{aligned}$$

\hat{P}_{A_1} , действуя на φ_6 и φ_7 , будет давать, несомненно, те же самые волновые функции, поэтому нет необходимости заниматься этой операцией. Нам нужны линейные комбинации, не являющиеся идентичными, т.е. не связанные между собой простым умножением на коэффициент -1 или за счет обмена меток эквивалентных атомов.

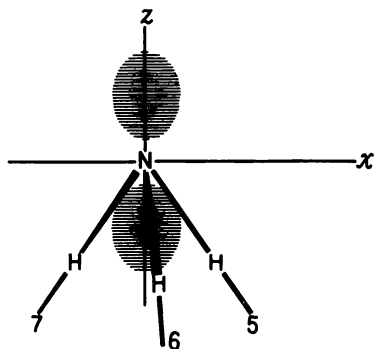


Рис. 3.3. Расположение NH_3 в системе координат. H_5 и N лежат в плоскости xz .

Действие \hat{P}_{A_1} на φ_4 . Ни одна из операций не переводит φ_4 во что-либо еще, поэтому нет необходимости действовать проекционным оператором на φ_4 . Она является базисом сама по себе и должна принадлежать к неприводимому представлению A_1 , поскольку не меняется при любых операциях симметрии. В результате применения проекционного оператора мы получим

$$\psi_2 = \frac{1}{6} [\varphi_4 + \varphi_4 + \varphi_4 + \varphi_4]$$

$$\psi_2 = \frac{4}{6} \varphi_4$$

Действие \hat{P}_{A_1} на φ_1 . Мы установили, что φ_1 является базисом сама

по себе и должна принадлежать к неприводимому представлению A_1 :

$$\psi_3 = \frac{4}{6} \varphi_1$$

Действие \hat{P}_{A_1} на φ_2 . Мы знаем, что φ_2 и φ_3 образуют дважды вырожденный базис, который должен принадлежать к неприводимому представлению E , следовательно, в проведении операции нет необходимости. Тем не менее осуществим ее, чтобы показать, что, используя

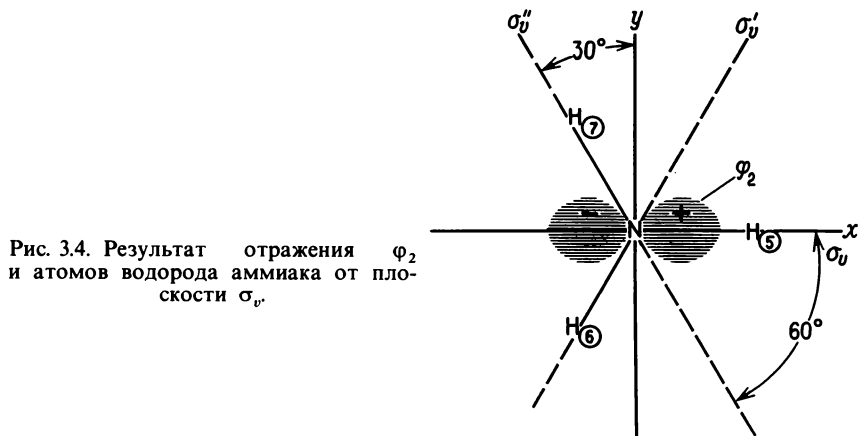


Рис. 3.4. Результат отражения φ_2 и атомов водорода аммиака от плоскости σ_v .

операторы, мы получаем правильный результат, и чтобы продемонстрировать, как действуют операторы на дважды вырожденный базис.

$$\begin{aligned} & \frac{1}{6} [1E\varphi_2 + 1C_3\varphi_2 + 1C_3^2\varphi_2 + 1\sigma_v\varphi_2 + 1\sigma_v'\varphi_2 + 1\sigma_v''\varphi_2] \\ &= \frac{1}{6} \left[\varphi_2 - \frac{1}{2}\varphi_2 - \frac{\sqrt{3}}{2}\varphi_3 - \frac{1}{2}\varphi_2 + \frac{\sqrt{3}}{2}\varphi_3 + \varphi_2 - \frac{1}{2}\varphi_2 + \frac{\sqrt{3}}{2}\varphi_3 - \frac{1}{2}\varphi_2 - \frac{\sqrt{3}}{2}\varphi_3 \right] \\ &= 0 \end{aligned}$$

Для C_3 используем

$$\begin{bmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi \\ -\sin \varphi & \cos \varphi \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x' \\ y' \end{bmatrix}$$

Для вращения по часовой стрелке C_3 $\varphi = -120^\circ$, для C_3^2 мы имеем $\varphi = -240^\circ$.

$$x' = x \cos \varphi + y \sin \varphi$$

$$y' = -x \sin \varphi + y \cos \varphi$$

Для плоскостей симметрии воспользуемся матрицами, выведенными в гл. 2, и системой координат, представленной на рис. 3.4.

Аналогично результат действия \hat{P}_{A_1} на φ_3 равен 0.

Теперь применим проекционный оператор к вырожденному неприводимому представлению E .

$$\begin{aligned}\hat{P}_E \text{ на } \varphi_2 &= \psi_4 = \frac{1}{3} [2E\varphi_2 - 1C_3\varphi_2 - 1C_3^2\varphi_2] = \\ &= \frac{1}{3} \{2\varphi_2 - [-\frac{1}{2}\varphi_2 - \frac{\sqrt{3}}{2}\varphi_3] - [-\frac{1}{2}\varphi_2 + \frac{\sqrt{3}}{2}\varphi_3]\} = \varphi_2 \\ \hat{P}_E \text{ на } \varphi_3 &= \psi_5 = \varphi_3 \\ \hat{P}_E \text{ на } \varphi_5 &= \frac{1}{3} [2E\varphi_5 - 1C_3\varphi_5 - 1C_3^2\varphi_5] = \frac{1}{3} [2\varphi_5 - \varphi_6 - \varphi_7] \\ \hat{P}_E \text{ на } \varphi_6 &= \frac{1}{3} [2\varphi_6 - \varphi_7 - \varphi_5] \\ \hat{P}_E \text{ на } \varphi_7 &= \frac{1}{3} [2\varphi_7 - \varphi_5 - \varphi_6]\end{aligned}$$

Орбитали, полученные нами из φ_5 , φ_6 и φ_7 , не ортогональны, и мы знаем, что в E имеются только две волновые функции. Для получения ортонормированного базиса необходимо взять подходящие линейные комбинации. Для этого имеется несколько способов. Одним из них мы уже пользовались применительно к данной системе. Он состоит в проведении операции с матричными элементами, а не со следами. Диагональными элементами являются:

$$\begin{array}{cccccc} E & C_3 & C_3^2 & \sigma_v & \sigma'_v & \sigma''_v \\ \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \\ & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \\ & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 1 & \\ & -1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \\ & \frac{1}{2} \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \\ & \frac{1}{2} \end{bmatrix} \end{array}$$

где a_{11} соответствует \hat{P}_{E_a} , а a_{22} соответствует \hat{P}_{E_b} .

Действие \hat{P}_{E_a} на φ_5 дает

$$\begin{aligned}\psi_a &= N [E\varphi_5 - \frac{1}{2}C_3\varphi_5 - \frac{1}{2}C_3^2\varphi_5 + 1\sigma_v\varphi_5 - \frac{1}{2}\sigma'_v\varphi_5 - \frac{1}{2}\sigma''_v\varphi_5] = \\ &= N [2\varphi_5 - \varphi_6 - \varphi_7]\end{aligned}$$

Действие \hat{P}_{E_b} на φ_5 дает

$$\psi_b = N [E\varphi_5 - \frac{1}{2}C_3\varphi_5 - \frac{1}{2}C_3^2\varphi_5 - 1\sigma_v\varphi_5 + \frac{1}{2}\sigma'_v\varphi_5 + \frac{1}{2}\sigma''_v\varphi_5] = 0$$

ψ_b за счет φ_5 имеет узел. В результате применения \hat{P}_{E_b} к φ_6 получается

другая волновая функция:

$$\psi_b = N (\varphi_6 - \varphi_7)$$

Другой способ получения волновых функций для вырожденных неприводимых представлений заключается в операциях с таблицей характеров для группы вращений, включающей только главную ось C_n .

Для молекулы аммиака мы должны использовать C_3 . В C_3 представления E характеризуются мнимыми членами, например для C_3

$$E \begin{matrix} & E & C_3 & C_3^2 \\ \begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix} \end{matrix}$$

где $\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$. Таким образом,

$$\hat{P}_a \varphi_6 = 1E\varphi_6 + \varepsilon C_3 \varphi_6 + \varepsilon^* C_3^2 \varphi_6 = \varphi_6 + \varepsilon \varphi_7 + \varepsilon^* \varphi_5 = \psi'_a$$

$$\hat{P}_b \varphi_6 = 1E\varphi_6 + \varepsilon^* C_3 \varphi_6 + \varepsilon C_3^2 \varphi_6 = \varphi_6 + \varepsilon^* \varphi_7 + \varepsilon \varphi_5 = \psi'_b$$

Если мы сложим оба уравнения, то получим одну волновую функцию; вычитание и деление на i даст нам вторую. При сложении мы получим

$$2\varphi_6 + (\varepsilon^* + \varepsilon)\varphi_7 + (\varepsilon + \varepsilon^*)\varphi_5$$

где $\varepsilon = \exp(2\pi i/h)$, а h — порядок группы вращений. Обозначим их через $\varepsilon = \exp(i\Phi)$ и $\varepsilon^* = \exp(-i\Phi)$ и воспользуемся тригонометрическими тождествами:

$$\begin{aligned} \exp(i\Phi) &= \cos \Phi + i \sin \Phi \\ \exp(-i\Phi) &= \cos \Phi - i \sin \Phi \end{aligned}$$

Тогда мы получим, что $\varepsilon + \varepsilon^* = 2\cos \Phi$.

В группе C_3 поворот осуществляется на 120° , поэтому $2\cos(-120^\circ) = 2(-1/2) = -1$. Отсюда имеем

$$\psi_a = 2\varphi_6 - \varphi_7 - \varphi_5$$

(что эквивалентно нашим предыдущим результатам $\psi_a = 2\varphi_5 - \varphi_6 - \varphi_7$, полученным с помощью точечной группы C_{3v}).

Для получения другой вырожденной волновой функции вычтем ψ'_a из ψ'_b и разделим разность на i :

$$\frac{\psi'_b - \psi'_a}{i} = 0 + \frac{(\varepsilon^* - \varepsilon)}{i} \varphi_7 + \frac{(\varepsilon - \varepsilon^*)}{i} \varphi_5$$

Подстановка тригонометрических функций вместо ε и ε^* дает

$$\frac{(\varepsilon - \varepsilon^*)}{i} = \frac{2i}{i} \sin \Phi \quad \text{и} \quad \frac{(\varepsilon^* - \varepsilon)}{i} = -\frac{2i}{i} \sin \Phi$$

Поскольку $\sin(-120^\circ) = -\sqrt{3}/2$, мы получим

$$\psi_b = \sqrt{3}\varphi_7 - \sqrt{3}\varphi_5$$

Завершающим этапом работы является нормирование полученных волновых функций. При нормировании ψ_b мы имеем

$$\psi_b = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_7 - \varphi_5)$$

Две функции E из φ_5 , φ_6 и φ_7 можно получить и другим путем. Сначала действуют \hat{P}_E на φ_5 , чтобы получить $2\varphi_5 - \varphi_6 - \varphi_7$. Затем при действии проекционного оператора на другую функцию, включающую φ_6 и φ_7 (или, иногда, φ_5 , φ_6 и φ_7), которая ортогональна уже полученной, получают нужную функцию. Обратившись к φ_6 и φ_7 , мы установим, что $\varphi_6 - \varphi_7$ ортогональна $2\varphi_5 - \varphi_6 - \varphi_7$.

$$\hat{P}_E(\varphi_6 - \varphi_7) = \hat{P}_E\varphi_6 - \hat{P}_E\varphi_7 = \varphi_6 - \varphi_7$$

Из этих двух примеров мы видим, что симметрия молекулы определяет многие свойства результирующих волновых функций. Далее для полноты картины (которая может быть и не очень точной) рассмотрим некоторые приближенные методы расчета молекулярных орбиталей.

РАСЧЕТЫ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

3.6. МЕТОД ХЮККЕЛЯ

Различные способы оценки величин интегралов, приведенных во введении, соответствуют различным методам расчетов МО. Прежде всего рассмотрим несколько очень грубых приближений, так называемых расчетов по методу Хюккеля, которые дают прекрасные результаты в случае многих углеводородов и приводят к более конкретному решению квантово-механической задачи, поставленной во введении, в то время как математическая сторона дела остается простой. *Суть этих расчетов состоит в том, что, как правило, рассматриваются только π -орбитали углеводородной системы. Секюлярные уравнения записывают путем обобщения наших предыдущих результатов, полученных для системы из двух атомных орбиталей, в виде*

$$\begin{aligned} C_{11}(H_{11} - ES_{11}) + \dots C_{1n}(H_{1n} - ES_{1n}) &= 0 \\ \vdots & \\ C_{n1}(H_{n1} - ES_{n1}) + \dots C_{nn}(H_{nn} - ES_{nn}) &= 0 \end{aligned}$$

Затем вводятся следующие приближения Хюккеля:

1) Если два атома i и j непосредственно не связаны, полагают, что $H_{ij} = 0$.

2) Если все атомы одинаковы и все длины связей между ними равны (как, например, в случае $2p_z$ -орбиталей бензола), величины H_{ij} для сосед-

них атомов полагают равными и обозначают символом β (т.е. $H_{12} = H_{23} = \beta$).

3) Если все атомы одинаковы, интегралы H_{ii} обозначают символом α ($\int \phi_i \hat{H} \phi_i d\tau = \int \phi_j \hat{H} \phi_j d\tau = \alpha$).

4) Поскольку мы пользуемся нормированными атомными орбиталями, $S_{ii} = 1$.

5) Все S_{ij} полагаются равными нулю.
Секулярное уравнение приобретает вид

$$C_{11}(\alpha - E) + C_{12}\beta_{12} \dots C_{1n}\beta_{1n} = 0$$

$$\vdots \quad \quad \quad \vdots$$

$$C_{n1}\beta_{n1} + \dots \quad \quad \quad C_{nn}(\alpha - E) = 0$$

а секулярный детерминант записывается как

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta_{12} \dots \beta_{1n} \\ \vdots & \vdots \\ \beta_{n1} \dots \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (3.22)$$

где все β для несвязанных непосредственно атомов равны нулю. В качестве конкретного примера рассмотрим π -систему аллильного радикала, изображенного на рис. 3.5. (Всеми σ -связями пренебрегаем.)

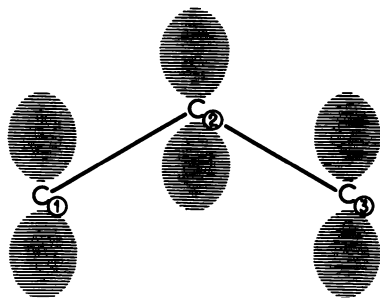


Рис. 3.5. π -Система аллильного радикала.

Исходя из детерминанта (3.22), можно непосредственно записать секулярный детерминант 3×3 :

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

Вместо матричных элементов β_{13} стоят нули, поскольку атомы углерода 1 и 3 не связаны. Деля на β и принимая $(\alpha - E)/\beta = X$, получаем

$$\begin{vmatrix} X & 1 & 0 \\ 1 & X & 1 \\ 0 & 1 & X \end{vmatrix} = 0$$

Чтобы решить это уравнение в виде детерминанта, раскроем его, как показано для общего случая

$$\begin{vmatrix} a_1 & b_1 & c_1 \\ a_2 & b_2 & c_2 \\ a_3 & b_3 & c_3 \end{vmatrix} = a_1 \begin{vmatrix} b_2 & c_2 \\ b_3 & c_3 \end{vmatrix} - b_1 \begin{vmatrix} a_2 & c_2 \\ a_3 & c_3 \end{vmatrix} + c_1 \begin{vmatrix} a_2 & b_2 \\ a_3 & b_3 \end{vmatrix} = 0$$

Детерминант можно раскрывать по столбцам или по строкам. Раскрывая его по строкам, мы берем каждый элемент отдельно и умножаем его на детерминант, который получается при исключении столбца и строки, содержащих этот элемент. Пометим строку буквой i , а столбец буквой j ; знак произведения положителен, когда $i \times j$ нечетное, и отрицателен, когда $i \times j$ четное.

Раскрытие детерминанта аллильного радикала дает

$$X \begin{vmatrix} X & 1 \\ 1 & X \end{vmatrix} - 1 \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 0 & X \end{vmatrix} = 0$$

или $X^3 - 2X = 0$, корнями которого являются $X = 0, \pm\sqrt{2}$. Таким образом,

$$\frac{\alpha - E}{\beta} = 0, \sqrt{2}, -\sqrt{2}$$

Эти корни приводят к трем значениям энергии:

$$E_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta$$

$$E_2 = \alpha$$

$$E_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta$$

Для аллильного радикала секулярные уравнения можно легко составить, взяв общий набор секулярных уравнений и записав их явным образом для трехатомной аллильной π -системы или умножив матричный столбец $\{C_1, C_2, C_3\}$ на секулярный детерминант 3×3 :

$$C_1 X + C_2 = 0 \quad (3.23)$$

$$C_1 + C_2 X + C_3 = 0 \quad (3.24)$$

$$C_2 + C_3 X = 0 \quad (3.25)$$

где $X = (\alpha - E)/\beta$.

Для связывающей молекулярной орбитали ψ_1 $X = -\sqrt{2}$, поэтому подстановка X в уравнения (3.23) и (3.25) дает

$$-\sqrt{2}C_1 + C_2 = 0 \text{ и } C_2 - \sqrt{2}C_3 = 0$$

или же

$$C_1 = \frac{C_2}{\sqrt{2}} \quad C_3 = \frac{C_2}{\sqrt{2}}$$

Используя нормировочное условие, получим

$$C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 = \left(\frac{C_2}{\sqrt{2}}\right)^2 + C_2^2 + \left(\frac{C_2}{\sqrt{2}}\right)^2 = 1$$

или

$$2C_2^2 = 1 \text{ и } C_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

Теперь

$$C_1 = C_3 = \frac{C_2}{\sqrt{2}}$$

и поскольку

$$C_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

получим

$$C_1 = C_3 = \frac{1}{2}$$

Имея нормировочные коэффициенты, можно записать

$$\psi_1 = \frac{1}{2} \varphi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_2 + \frac{1}{2} \varphi_3 \text{ (связывающая орбиталь)}$$

Для ψ_2

$$X = 0 \quad C_2 = 0 \text{ и } C_1 = -C_3$$

$$C_1^2 + C_3^2 = 1 \text{ или } C_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

Поэтому можно записать

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_3 \text{ (несвязывающая орбиталь)}$$

и

$$\psi_3 = \frac{1}{2} \varphi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_2 + \frac{1}{2} \varphi_3 \text{ (разрыхляющая орбиталь)}$$

Радикал, анион и катион аллила описываются путем введения соответствующего количества электронов на указанные молекулярные орбитали.

Изображая эти орбитали, надо помнить, что каждое изменение знака волновой функции приводит к узлу. Вообще с увеличением числа узлов волновой функции возрастает ее энергия. Более того, мы видим, что вся информация относительно симметрии молекулы основывается на расче-

тах молекулярных орбиталей. Действуя проекционными операторами на орбитали аллильного радикала, можно показать, что

$$\psi_2(A_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_3)$$

$$\psi_1(B_1) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 + \varphi_3) \text{ и } \psi_3(B_1) = \varphi_2$$

Две МО B_1 имеют одну и ту же симметрию и могут смешиваться. Проекционные операторы не могут сказать нам, до какой степени происходит смешивание. Используя для описания смешивания коэффициенты a и b , можно записать, основываясь на свойствах симметрии, две волновые функции

$$a\varphi_1 + b\varphi_2 + a\varphi_3 \text{ и } a'\varphi_1 - b'\varphi_2 + a'\varphi_3$$

Метод Хюккеля дает a и b , а также волновые функции того же самого вида, что и проекционный оператор, поскольку симметрия автоматически входит в гамильтониан Хюккеля.

Подход к симметрии нитрит-иона ничем не отличается от подхода к симметрии аллила, но коэффициенты молекулярных орбиталей имеют другое значение. Расчеты по методу Хюккеля проводили и для систем, содержащих гетероатомы X . В этом случае использовали

$$\alpha_x = \alpha_c + k\beta_{c-x}$$

и

$$\beta_{c-x} = k'\beta_{c-c}$$

Таблицы значений k и k' даны в монографиях, посвященных расчетам молекулярных орбиталей по методу Хюккеля, но здесь они не приводятся, поскольку при использовании метода Хюккеля для систем, в которых атом углерода связан с другими атомами, теория в общем плохо согласуется с экспериментом.

3.7. СВОЙСТВА, ВЫВЕДЕННЫЕ ИЗ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ

Многие параметры, представляющие химический интерес, могут быть рассчитаны с помощью волновых функций. Некоторые из них приведены ниже.

1) Электронная плотность q_r на атоме r

Электронная плотность q_r на атоме r молекулы выражается как

$$q_r = -\sum_j n_j C_{jr}^2 \quad (3.26)$$

где n_j — число электронов на j -й МО. Суммирование проводится по всем j , занятым МО, а C_{jr} — это коэффициент атомной орбитали r в j -й МО.

При использовании хюккелевских волновых функций для заполненных молекулярных орбиталей аллильного аниона (по два электрона на каждой)

$$\psi_1 = \frac{1}{2} \varphi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_2 + \frac{1}{2} \varphi_3$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_3$$

мы получим для электронной плотности на атоме углерода 1 (при $n = 2$) при суммировании связывающей и несвязывающей МО

$$g_1 = -2 \left(\frac{1}{2} \right)^2 - 2 \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2 = -1 \frac{1}{2}$$

Для атома 2 находим

$$g_2 = -2 \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2 - 2(0) = -1$$

Суммирование по всем q эквивалентно получению общего числа электронов в системе.

2) Формальный заряд δ

Электронная плотность на атоме в молекуле минус электронная плотность на свободном атоме называется формальным зарядом на атоме в молекуле. Рассматривая углерод, мы для образования четырех связей размещали на каждой из орбиталей по одному электрону. В теории Хюккеля, где нас интересовали только π -электроны, мы рассматривали p_z -орбиталь углерода. Поскольку на ней имеется один электрон, заряд на «свободном» атоме равен -1 . Если заряд на этом атоме молекулы (т. е. электронная плотность на атоме r) равен $-1,4$, формальный заряд δ составляет $-0,4$, т. е. он равен разности между зарядом на этом атоме в молекуле и зарядом на нейтральном атоме. Сумма всех формальных зарядов равна полному заряду молекулы.

Используя приведенные выше методы расчета плотности заряда, для аллильного аниона мы получим заряд $-0,5$ на атоме углерода 1 и 0 на атоме углерода 2.

3) Порядок связи P_{AB}

Порядок связи между двумя соседними атомами A и B выражается так:

$$P_{AB} = \sum_j n_j C_{Aj} C_{Bj} \quad (3.27)$$

т. е. нужно взять произведение коэффициентов атомов A и B в каждой МО, умножить на число электронов на этой МО и просуммировать по всем МО.

Используя эту формулу, получим, что порядок π -связи между атомами

углерода 1 и 2 в аллильном анионе выражается как

$$P_{12} = 2 \left(\frac{1}{2} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) + 2 \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) (0) = \frac{\sqrt{2}}{2} = 0,7$$

В теории Хюккеля много грубых приближений*, которые оправданы для молекул углеводородов. В случае более полярных молекул они слишком грубы. Было предпринято много попыток улучшить метод Хюккеля. К ним относится расширенный метод Хюккеля, методы ППДП, ЧПДП (см. далее) и другие полуэмпирические методы приближенного расчета интегралов. Во всех них производится расчет интеграла перекрывания; нулю его не приравнивают. Рассмотрение в деталях различных методов расчета требует значительно больше места, чем мы можем уделить им в книге. Поэтому мы ограничимся только поверхностным обзором методов расчета и будем заниматься наиболее перспективными вещами.

3.8. РАСШИРЕННЫЙ МЕТОД ХЮККЕЛЯ

В расширенном методе Хюккеля H_{ii} аппроксимируются ионизационными потенциалами валентного состояния. H_{ij} выражается формулой Вольфсберга—Гельмгольца:

$$H_{ij} = \frac{1}{2} k S_{ij} (H_{ii} + H_{jj}) \quad (3.28)$$

где k — константа, которую обычно принимают равной 1,8. Формула Каша для оценки H_{ij} имеет вид

$$H_{ij} = \frac{1}{2} (2 - S_{ij}) S_{ij} (H_{ii} + H_{jj})$$

Рассчитывают все перекрывания и обычно используют атомные орбитали Слейтера и Клименты.

Кратко рассмотрим критерии, применяемые для описания электронной плотности в молекуле, когда для $i \neq j$ $S \neq 0$. В случае волновой функции, представляющей собой ЛКАО,

$$\psi_1 = C_1 \phi_1 + C_2 \phi_2$$

полную электронную плотность ψ_1^2 можно выразить формулой

$$\int \psi_1^2 d\tau = C_1^2 \int \phi_1^2 d\tau + 2C_1 C_2 \int \phi_1 \phi_2 d\tau + C_2^2 \int \phi_2^2 d\tau = C_1^2 + C_2^2 + 2C_1 C_2 S_{12}$$

Используя нормированные АО, $\phi_1^2 = 1$, можно также показать, что $\int \phi_1 \phi_2 d\tau$ представляет собой интеграл перекрывания S_{12} . Определим некоторые величины, вытекающие из расчетов при $S \neq 0$.

* Для более подробного ознакомления см. книгу М. Дьюара «Теория молекулярных орбиталей в органической химии». Пер. с англ.—М.: Мир, 1972, гл. 5.

1) Атомная заселенность

Величина $n_i C_i^2$, называемая атомной заселенностью (n_i равна числу электронов на МО), представляет собой ту часть полной электронной плотности на МО, которую можно приписать атому 1.

2) Заселенность перекрывания

Величина $2nC_1C_2S_{12}$ называется заселенностью перекрывания атомных орбиталей 1 и 2 в одной молекулярной орбитали. В многоатомной молекуле заселенность перекрывания атомных орбиталей i и j получают путем суммирования по всем заполненным молекулярным орбиталям k :

$$\sum_k 2nC_iC_jS_{ij} \quad (3.29)$$

Часто удобно иметь атом-атомную заселенность перекрывания. Она соответствует полному перекрыванию всех атомных орбиталей атома x со всеми атомными орбиталями атома y . Многие МО-схемы представляют ее как приведенную матрицу заселенности, имеющую вид

$$\sum_{k(xy)} 2nC_iC_jS_{ij} \quad (3.30)$$

где $k(xy)$ относится к заселенности перекрывания xu каждой атомной орбитали x и y , просуммированной по всем заполненным молекулярным орбиталям. При сравнении связей с аналогичным ионным характером заселенность перекрывания связывают с прочностью связи.

3) Суммарная атомная заселенность

В этом случае вся электронная плотность молекулы приписывается каждому отдельному атому. Каждому атому, участвующему в связывании, придается половина связывающей электронной плотности (например, половина $2nC_1C_2S_{12}$):

$$\text{суммарная атомная заселенность} = \sum_{\text{все МО}} (nC_i^2 + nC_iC_jS_{ij}) \quad (3.31)$$

4) Формальный заряд

Формальный заряд на атоме равен заряду оболочки (ядро плюс все невалентные электроны) минус суммарная заселенность.

Для того чтобы читатель мог получить представление об информации, которую дают полуэмпирические МО-методы, в табл. 3.1 представлены результаты расчетов, проведенных с помощью расширенного метода Хюккеля. Матрица суммирует волновые функции; например для МО 12 можно записать

$$\psi_{12} = -0,40C(2)2p_z - 0,56C(1)2p_z - 0,40C(3)2p_z$$

(Цифры в скобках относятся к нумерации атомов аллильного радикала, изображенного рядом с таблицей.) МО 12 является заполненной π -орбиталью низшей энергии. Неспаренный электрон на МО 9 делокализован по обоим концевым атомам углерода, которые предоставляют этой молекулярной орбитали только две АО.

Таблица 3.1

Волновые функции, которые дает для аллильного радикала расширенный метод Хюккеля

Цифры по вертикали соответствуют АО, по горизонтали — МО

AO ↓	1	2	3	MO 4	5	6	7	8 _π	9 _π
1	-1,80	-0,00	0,24	-0,00	0,27	-0,00	0,25	-0,00	0,00
2	0,00	0,00	0,00	-0,00	0,00	-0,00	0,00	-0,97	-0,00
3	-0,51	-0,00	-0,35	0,00	-1,31	0,00	-0,24	0,00	-0,00
4	0,00	-1,28	-0,00	-0,68	-0,00	-0,29	-0,00	-0,00	-0,00
5	0,76	1,12	0,87	-0,38	-0,01	0,22	0,01	-0,00	0,00
6	-0,00	-0,00	-0,00	0,00	0,00	-0,00	0,00	0,65	-0,74
7	-0,43	-0,53	0,31	-0,58	0,30	0,62	-0,65	0,00	-0,00
8	-0,68	-0,13	0,58	-0,89	-0,53	-0,54	0,15	-0,00	0,00
9	0,76	-1,12	0,87	0,33	-0,01	-0,22	0,01	-0,00	-0,00
10	-0,00	-0,00	-0,00	0,00	-0,00	0,00	-0,00	0,65	0,74
11	-0,43	0,53	0,31	0,58	0,30	-0,62	-0,65	-0,00	-0,00
12	0,68	-0,13	-0,58	-0,89	0,53	-0,54	-0,15	0,00	0,00
13	0,28	0,00	-0,30	0,00	-1,17	0,00	-0,61	-0,00	0,00
14	-0,07	-0,48	-0,61	0,49	0,46	0,68	-0,59	0,00	0,00
15	0,15	-0,09	-0,75	0,82	-0,03	-0,55	0,61	-0,00	-0,00
16	0,15	0,09	-0,75	-0,82	-0,03	0,55	0,61	0,00	0,00
17	-0,07	0,48	-0,61	-0,49	0,46	-0,68	-0,59	0,00	-0,00

AO ↓	10	11	12 _π	MO 13	14	15	16	17	
C	1	-0,00	0,01	-0,00	0,00	-0,09	0,33	-0,00	0,48
	2	-0,00	-0,00	-0,56	0,00	-0,00	0,00	-0,00	-0,00
	3	-0,00	0,33	-0,00	-0,00	-0,36	-0,17	-0,00	0,01
	4	-0,49	-0,00	-0,00	-0,30	0,00	-0,00	0,16	-0,00
	5	-0,14	0,05	0,00	-0,03	-0,03	-0,20	0,44	0,36
C	6	-0,00	0,00	-0,40	-0,00	0,00	-0,00	0,00	0,00
	7	-0,12	-0,35	-0,00	0,37	-0,12	-0,12	0,01	-0,00
	8	0,41	0,00	-0,00	0,07	0,29	-0,14	0,02	-0,01
	9	0,14	0,05	-0,00	0,03	-0,03	-0,20	-0,44	0,36
C	10	0,00	0,00	-0,40	-0,00	0,00	-0,00	0,00	0,00
	11	0,12	-0,35	-0,00	-0,37	-0,12	-0,12	-0,01	-0,00
	12	0,41	-0,00	-0,00	0,07	-0,29	0,14	0,02	0,01
	13	0,00	-0,40	-0,00	0,00	0,27	0,32	0,00	0,08
	14	0,37	0,26	0,00	-0,15	0,27	-0,15	0,17	0,04
H	15	-0,07	-0,33	0,00	0,36	0,02	-0,23	0,19	0,05
	16	0,07	-0,33	0,00	-0,36	0,02	-0,23	-0,19	0,05
	17	-0,37	0,26	-0,00	0,15	0,27	-0,15	-0,17	0,04

Примечания

На МО с 10-й по 17-ю находятся два электрона.

На 9-й МО находится один электрон.

МО с 1-й по 8-ю свободны.

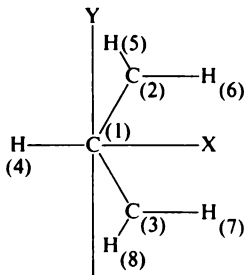
Атомные орбитали 1-4, 5-8 и 9-12 являются орбиталями углерода, расположенными в порядке 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z для каждого атома.

АО с 13-й по 17-ю представляют собой 1s-орбитали водорода.

МО	Энергия, эВ	Заполнение
1	53,22	0
2	36,55	0
3	28,31	0
4	22,97	0
5	18,76	0
6	7,30	0
7	5,19	0
8	-4,63	0
9	-10,16	1
10	-12,67	2
11	-13,83	2
12	-14,03	2
13	-15,01	2
14	-15,96	2
15	-19,40	2
16	-22,83	2
17	-27,54	2

Суммарные атомные заселенности

АО	Заполнение
1	1,13
2	0,98
3	0,91
4	0,96
5	1,17
6	1,01
7	0,96
8	0,89
9	1,17
10	1,01
11	0,96
12	0,89
13	0,98
14	1,00
15	0,98
16	0,98
17	1,00



Атомный номер	Результирующий заряд
1	0,013
2	-0,020
3	-0,030
4	0,015
5	0,000
6	0,016
7	0,017
8	0,000

Приведенная матрица заселенностей перекрывания по атомам^a

	1	2	3	4	5	6	7	8
1	5,236	1,141	1,141	0,836	-0,117	-0,075	-0,075	-0,117
2	1,141	5,604	-0,216	-0,097	0,821	0,812	-0,013	0,009
3	1,141	-0,216	5,604	-0,097	0,009	-0,013	0,812	0,821
4	0,836	-0,097	-0,097	1,360	-0,020	0,005	0,005	-0,020
5	-0,117	0,821	0,009	-0,020	1,402	-0,094	0,000	-0,000
6	-0,075	0,812	-0,013	0,005	-0,094	1,334	-0,000	0,000
7	-0,075	-0,013	0,812	0,005	0,000	-0,000	1,334	-0,094
8	-0,117	0,009	0,821	-0,020	-0,000	0,000	-0,094	1,402

^a Стоимость расчетов 3,81 доллара.

Если обратиться к σ -МО, то с помощью этих расчетов можно установить одну важную деталь — степень делокализации связывания по σ -системе. Например, ни одна из заполненных МО даже отдаленно не напоминает локализованную углерод-водородную σ -связь. Все σ -МО в значительной степени делокализованы. Атомные орбитали π -типа ортогональны σ -МО и содержат только вклады от p_z -орбиталей углерода. Результирующие заряды, заполнение орбиталей и атом-атомные заселенности перекрывания определяют из рассчитанных волновых функций.

Расчеты с помощью расширенного метода Хюккеля дают приемлемые волновые функции для систем, в которых формальные заряды на атомах в молекуле малы ($\sim \pm 0,5$). Этот метод может быть применен к некоторым металлоценам* и комплексам бис-аренов**. Для всех изученных систем расчет дает корректное основное состояние, т. е. на молекулярных орбиталях, являющихся по существу корректными d -орбиталями, нет неспаренных электронов. Удастся предсказать также отдельные свойства спектров ЭПР и ЯМР основного состояния. Это совпадение с экспериментом говорит о достаточной точности найденных волновых функций. Волновые функции могут служить источником информации о связывающих взаимодействиях, ответственных за образование связи между углеводородным циклом и металлом. Интересным результатом является сильное смешивание σ -орбиталей цикла с орбиталями металла в таких системах.

3.9. ССП — ЧПДП (МЕТОД ЧАСТИЧНОГО ПРЕНЕБРЕЖЕНИЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫМ ПЕРЕКРЫВАНИЕМ)

Перед обсуждением метода ЧПДП следует более подробно рассмотреть некоторые из используемых в расчетах приближений, не говоря о методах, пригодных для многоэлектронных систем. В первую очередь рассмотрим волновые функции. Основное состояние нашей молекулы описывается волновой функцией Ψ , которая при подстановке в уравнение (3.4) и его решении (естественно, строгом) должна давать энергию. В приближении ЛКАО делается попытка представить Ψ в виде комбинации одноэлектронных функций (т. е. молекулярных орбиталей), каждая из которых зависит от координат только одного электрона. Для n -электронной системы волновая функция основного состояния выражается просто в виде произведения занятых одноэлектронных орбиталей:

$$\Psi(1, 2 \dots n) = \psi_1(1)\psi_2(2) \dots \psi_n(n) \quad (3.32)$$

Нижний индекс при ψ указывает на номер орбитали, а число в скобках относится к электрону. С физической точки зрения это равнозначно неточно-

* Rettig M.F., Drago R.S., J. Am. Chem. Soc., **91**, 3432 (1969).

** Anderson S.E., Jr., Drago R.S., Inorg. Chem., **11**, 1564 (1972).

му допущению, что электрон 1 независим от остальных $n - 1$ электронов системы. В это допущение нам придется вносить поправки.

Если \hat{H} записать в виде суммы одноэлектронных операторов, уравнение Шредингера можно решить с помощью разделения переменных. Это соответствует полному пренебрежению существованием других электронов, поэтому в уравнение Шредингера не войдет, например, член e^2/r_{ij} , ответственный за отталкивание электронов. В случае применения одноэлектронного оператора необходимо ввести поправку в потенциал, который создают ядра атомов и оставшиеся $n - 1$ электронов в месте нахождения данного электрона p . Обозначим этот потенциал $V_{(p)}$ и далее кратко опишем способы его аппроксимации. Тогда наш гамильтониан приобретет вид

$$\mathcal{F}_{(p)} = \sum_p F_{(p)} = \sum_p \left[-\frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{m} \nabla_{(p)}^2 + V_{(p)} \right] \quad (3.33)$$

Если $\mathcal{F}_{(p)}$ используется в уравнении типа Шредингера, мы получим

$$\mathcal{F}_{(p)}(1, 2 \dots n) \Psi(1, 2 \dots n) = \mathcal{E} \Psi(1, 2 \dots)$$

Заметим, что оператор $\mathcal{F}_{(p)}$ можно представить в виде суммы одноэлектронных операторов $F_{(p)}$ (путем разделения переменных), что приводит к ряду уравнений вида

$$F_{(i)} \psi_i(1) = E_i \psi_i(1) \quad (3.34)$$

Функции ψ_i суть одноэлектронные молекулярные орбитали, полученные с помощью вариационной процедуры. Они являются теми самыми волновыми функциями, о которых шла речь при расчетах по методу Хюккеля, или расширенному методу Хюккеля. В этих случаях электрон-электронные отталкивания косвенным образом входят в используемые параметры, зарядовую поправку и аппроксимацию Вольфсберга—Гельмгольца.

В методах самосогласованного поля (ССП) гамильтониан и записывается, и используется в явном виде. Член $V_{(p)}$ уравнения (3.33) представляет собой оператор e^2/r_{ij} . Основой метода ЧПДП является приближение ССП (см. далее), но многими из получающихся интегралов пренебрегают. В методах ССП гамильтониан для задачи с n электронами записывается как

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \hat{H}_i + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (3.35)$$

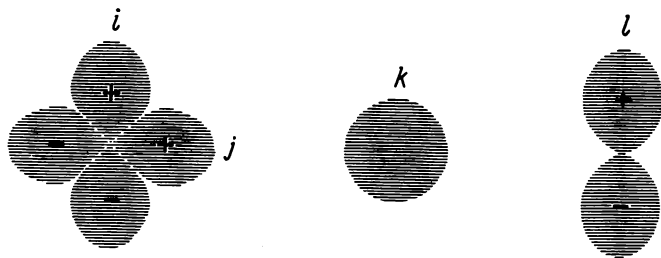
Здесь r_{ij} — расстояние между электронами, а индекс $i < j$ указывает на то, что электрон-электронные взаимодействия учитываются только один раз. В оператор для электрона i в поле ядер \hat{H}_i входят члены, учитывающие кинетическую энергию и притяжение электронов и ядер:

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_k \frac{Z_k e^2}{r_{ik}} \quad (3.36)$$

где ∇_i^2 — известный оператор кинетической энергии для электрона i , r_{ik} — расстояние от электрона до ядра, а Z_k — заряд k -го ядра. Энергия определяется путем вариационной процедуры, а приближения пробных волновых функций проводятся одно за другим до тех пор, пока энергия не достигнет минимального значения. Эти расчеты более трудны, поскольку операторы зависят от волновых функций, т. е. для расчета e^2/r_{ij} необходимо знать электронное распределение и поэтому априори волновую функцию. Следовательно, задают начальную волновую функцию, затем проводят расчеты, которые приводят к новой волновой функции. Далее расчет повторяют, но уже с новой волновой функцией. Итерации продолжают до тех пор, пока волновая функция не перестанет меняться, т. е. пока не получится функция самосогласованного поля. Описанная процедура не является достаточно строгой, поскольку каждый электрон в молекуле рассматривают как находящийся в поле всех других электронов и взаимодействующий с ними. На самом деле движение электрона сопровождается мгновенным изменением положений всех других электронов, а не изменением среднего положения всей совокупности. Этим эффектом, называемым *электронной корреляцией*, часто пренебрегают, что приводит к неверным волновым функциям.

Если принимать в рассмотрение все взаимодействия (кинетическую энергию, ядер-электронное, ядер-ядерное и электрон-электронное), то для любой молекулы, включающей более четырех-пяти атомов, даже ограниченный базис (т. е. такой, в котором используются только валентные атомные орбитали каждого атома) приводит к огромному числу интегралов. Такие методы расчета, как ППДП (метод полного пренебрежения дифференциальным перекрыванием), ППДП-2, ЧПДП (метод частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием) и т. д., различаются по тому, какими интегралами в них пренебрегают. В настоящее время ЧПДП является наиболее популярным из методов аппроксимации.

Встречающиеся на практике виды интегралов можно продемонстрировать на примере следующих четырех орбиталей большой молекулы:



Интегралы электронного отталкивания вида

$$\iint \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_k(2) \varphi_l(2) d\tau_1 d\tau_2$$

наиболее многочисленны и требуют больше всего времени ЭВМ при чис-

ленном интегрировании. Эти интегралы характеризуют подчиняющееся закону $1/r$ отталкивание электронных плотностей областей дифференциального перекрывания ϕ_i и ϕ_j , с одной стороны, и ϕ_k и ϕ_l — с другой. Дифференциальное перекрывание для электрона определяется, например, просто формулой

$$\psi_i(1)\psi_j(1)d\tau_1$$

Необходимо подчеркнуть, что, хотя интеграл перекрывания и может иметь нулевое значение

$$\int \psi_k(1)\psi_l(1)d\tau_1 = 0$$

интеграл типа

$$\int \hat{O}_p \psi_k(1)\psi_l(1)d\tau_1$$

не обязательно равен нулю. Например, если оператор \hat{O}_p суть $1/r_{1N}$, мы имеем интеграл электрон-ядерного притяжения, который отличен от нуля.

Отметим, что перекрывание ϕ_k и ϕ_l очень мало, так что дифференциальное перекрывание $\int \phi_k(2)\phi_l(2)d\tau_2$ почти везде равно нулю, т. е. и величина интеграла незначительна. Если разработать метод, в котором эти дифференциальные перекрывания будут нулевыми, число таких трех- и четырехцентровых интегралов резко снизится. К этому как раз и сводятся различные варианты метода ЧПДП.

Для сопоставления результатов расчетов по методу Хюккеля с результатами расчетов по расширенному методу Хюккеля в табл. 3.2 представлены данные расчета на ЭВМ с помощью метода ЧПДП все того же аллильного радикала. В верхней части таблицы для каждой молекулярной орбитали приведены собственные значения энергии в электронвольтах и атомных единицах.

Интересно рассмотреть функцию ψ_9 , полученную с помощью метода ЧПДП:

$$\psi_9 = 0,71(\phi_8 - \phi_{12})$$

Она нормирована, поскольку

$$\begin{aligned} \int \psi_9^2 d\tau &= (0,71)^2 [\int \phi_8 \phi_8 d\tau - 2\int \phi_8 \phi_{12} d\tau + \int \phi_{12} \phi_{12} d\tau] = \\ &= (0,71)^2 (1 - 0 + 1) = 1 \end{aligned}$$

Сравним ее с ψ_9 , рассчитанной по расширенному методу Хюккеля:

$$\psi_9 = 0,74(\phi_{10} - \phi_6)$$

Это та же самая орбиталь той же самой симметрии, но коэффициент у нее другой. Неужели и она нормирована? Безусловно, поскольку в расширенном методе Хюккеля дифференциальными перекрываниями не пренебрегают, поэтому

$$\int \phi_{10} \phi_6 d\tau \neq 0$$

и при нормировке, осуществленной тем же самым способом, будет получаться другой коэффициент.

Результаты расчетов аллильного

Одна атомная единица энергии соответствует удвоенной энергии первой борховской

Электронная энергия⁶ -60,0089; -60,0340;

Собственные значения и

эВ →				-52,19	-42,62	-36,32	-33,74	-30,21	-26,56	-23,36
Собственные значения, а. е. э. →				-1,915	-1,566	-1,335	-1,240	-1,110	-0,976	-0,859
(энергии орбиталей)				1	2	3	4	5	6	7
1	1	C	S	-0,62	-0,00	-0,34	0,02	0,00	0,00	0,00
2	1	C	P _x	-0,13	-0,00	0,29	0,48	-0,00	-0,00	-0,00
3	1	C	P _y	-0,00	0,42	-0,00	0,00	-0,45	-0,00	0,33
4	1	C	P _z	-0,00	0,00	0,00	-0,00	0,00	-0,72	0,00
5	2	C	S	-0,45	0,51	0,27	-0,06	0,03	-0,00	0,16
6	2	C	P _x	0,08	-0,08	0,30	0,20	0,44	0,00	0,24
7	2	C	P _y	0,19	0,11	0,21	-0,43	0,25	0,00	-0,42
8	2	C	P _z	0,00	0,00	-0,00	-0,00	-0,00	-0,49	-0,00
9	3	C	S	-0,45	-0,51	0,27	-0,06	-0,03	-0,00	-0,16
10	3	C	P _x	0,08	0,08	0,30	0,20	-0,44	0,00	-0,24
11	3	C	P _y	-0,19	0,11	-0,22	0,43	0,25	-0,00	-0,42
12	3	C	P _z	0,00	-0,00	-0,00	-0,00	0,00	-0,49	0,00
13	4	H	S	-0,20	-0,00	-0,33	-0,28	0,00	0,00	0,00
14	5	H	S	-0,13	0,30	0,15	0,33	0,00	-0,00	-0,40
15	6	H	S	-0,13	0,23	0,34	-0,05	0,38	0,00	0,17
16	7	H	S	-0,13	0,23	0,34	-0,05	-0,38	0,00	-0,17
17	8	H	S	-0,13	0,30	0,15	-0,33	-0,00	0,00	0,40

⁴ Энергия связи = -2,6884 а. е. э. = -73,15 эВ; стоимость расчета 5,75 доллара; дипольный момент равен

⁶ Здесь приведена электронная энергия аллильного радикала после каждого цикла расчетов.—Прим. перев.

⁸ Приводимые в таблице собственные значения и собственные функции соответствуют конечной величине последующих циклов расчетов.—Прим. перев.

3.10. НЕКОТОРЫЕ ПРОГНОЗЫ ТЕОРИИ МО ОТНОСИТЕЛЬНО АЛЬТЕРНАНТНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Вам, вероятно, известны примеры успешного применения теории МО к двухатомным молекулам с одинаковыми ядрами, например к парамагнитной молекуле O₂. Удачным является и прогноз структур альтернантных углеводородов с четным числом атомов углерода. Системы C₄H₄, C₈H₈ и C₁₆H₁₆ более устойчивы, если двойные связи в них чередуются, нежели если бы они были делокализованными π-системами. С другой стороны, молекулы C₆H₆, C₁₀H₁₀, C₁₄H₁₄ и C₁₈H₁₈ (т. е. 4n + 2, когда n = 1, 2, 3,...) ароматичны.

Расчеты по методу МО углеводородов с чередующимися двойными связями и четным числом атомов углерода дают единственную вырожденную низкоэнергетическую орбиталь и единственный вырожденный высокоэнергетический уровень, между которыми находятся двукратно

радикала методом ЧПДП^а

собственные функции⁹

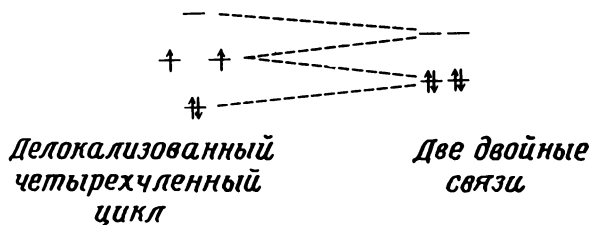
-23,17	-8,53	-7,05	-7,07	-0,08	-0,20	0,81	1,79	4,48	5,76
-0,851	-0,314	-0,068	-0,051	-0,033	-0,029	0,030	0,066	0,165	0,212
8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
-0,10	0,00	0,43	0,00	-0,19	0,00	0,00	0,43	0,30	-0,00
0,40	0,00	-0,09	-0,00	-0,20	0,00	0,00	-0,31	0,60	-0,00
0,00	-0,00	0,00	-0,29	-0,00	0,00	-0,12	0,00	0,00	0,65
-0,00	0,00	-0,00	0,00	0,00	0,69	0,00	-0,00	0,00	0,00
0,06	0,00	-0,26	0,35	0,37	-0,00	0,25	0,07	-0,10	-0,18
-0,36	0,00	-0,22	0,29	-0,24	0,00	-0,23	0,37	0,02	0,32
0,02	-0,00	0,08	-0,08	0,14	-0,00	0,37	0,16	0,42	0,34
-0,00	0,71	0,00	-0,00	-0,00	-0,51	0,00	0,00	-0,00	0,00
0,06	-0,00	-0,26	-0,35	0,37	-0,00	-0,25	0,07	-0,10	0,18
-0,36	-0,00	-0,22	-0,29	-0,24	0,00	0,23	0,36	0,02	-0,32
-0,02	-0,00	-0,08	-0,08	-0,14	0,00	0,37	-0,16	-0,42	0,34
-0,00	-0,71	0,00	0,00	-0,00	-0,51	-0,00	0,00	-0,00	-0,00
-0,47	-0,00	-0,50	-0,00	-0,16	0,00	0,00	-0,43	0,33	-0,00
0,27	0,00	-0,08	0,08	-0,48	0,00	-0,49	0,01	-0,16	-0,04
-0,31	-0,00	0,39	-0,49	-0,04	0,00	-0,06	-0,33	-0,08	-0,19
-0,31	0,00	0,39	0,49	-0,04	-0,00	0,06	-0,33	-0,08	0,19
0,27	-0,00	-0,08	-0,08	-0,48	0,00	0,49	0,01	-0,19	0,04

электронной энергии, которая не меняется при

вырожденные уровни:

C_4	C_6	C_8	C_{10}	C_{12}	C_{14}	$u.m.\theta.$
—	—	—	—	—	—	
$\uparrow \uparrow$	— —	— —	— —	— —	— —	
$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow \uparrow\uparrow$	$\uparrow \uparrow$	— —	— —	— —	
	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow \uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow \uparrow\uparrow$	$\uparrow \uparrow$	— —	
		$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow \uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow \uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow \uparrow\uparrow$	
			$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow \uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow \uparrow\uparrow$	
				$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow \uparrow\uparrow$	
					$\uparrow\uparrow$	

Отметим, что молекулы с двумя неспаренными электронами стабилизированы в значительно меньшей степени, чем другие молекулы, поскольку электроны, обладающие наибольшей энергией, находятся на несвязывающих МО. На самом деле устойчивость молекул первого типа будет выше, если они будут подвергаться искажению, при котором делокализованные молекулярные орбитали превращаются в две локализованные двойные связи, как это показано ниже:



3.11. БОЛЕЕ ПОДРОБНО О ПРОИЗВЕДЕНИИ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ

Произведение волновых функций, записанное в виде уравнения (3.32), не является полным. При записи волновой функции перестановка индексов при электронах $1, 2, \dots, n$ не в состоянии изменить какой-либо физический параметр, связанный с электронной плотностью системы Ψ^2 . Для того чтобы Ψ^2 оставалась без изменения, необходимо, чтобы в результате менялся только знак Ψ . Определим оператор перестановки, который обменивает электронные индексы. Для системы из двух электронов α и β , находящихся на орбитали ψ_1 , можно записать

$$\Psi = \psi_1(1)\alpha(1)\psi_1(2)\beta(2) \quad (3.37)$$

Оператор перестановки меняет индексы электронов в скобках следующим образом:

$$\hat{P}_{12}\Psi(1, 2) = \psi_1(2)\alpha(2)\psi_1(1)\beta(1) \quad (3.38)$$

Полученную волновую функцию нельзя перевести в исходную за счет простого изменения знака.

Рассмотрим теперь волновую функцию

$$\Psi = \psi_1(1)\alpha(1)\psi_1(2)\beta(2) - \psi_1(2)\alpha(2)\psi_1(1)\beta(1) \quad (3.39)$$

Та же самая операция обмена индексов приводит к функции

$$\hat{P}_{12}\Psi = \psi_1(2)\alpha(2)\psi_1(1)\beta(1) - \psi_1(1)\alpha(1)\psi_1(2)\beta(2) \quad (3.40)$$

Последняя функция отличается от функции (3.39) только знаком. Поскольку в результате $\hat{P}\Psi = -\Psi$, то волновая функция *антисимметризована*.

Если выбрать

$$\Psi = \psi_1(1)\alpha(1)\psi_1(2)\beta(2) + \psi_1(2)\alpha(2)\psi_1(1)\beta(1)$$

то знак функции не изменится, т.е. $\hat{P}\Psi = +1\Psi$; такая волновая функция является симметризованной. Позднее мы покажем, что принцип исключения Паули выполняется для антисимметризованных функций.

Чтобы записать корректную антисимметризованную волновую функцию для $2n$ -электронной системы, построим детерминант Слейтера и раскроем его. Детерминант выглядит следующим образом:

$$\Psi = N \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) & \psi_2(1)\alpha(1) & \dots & \psi_n(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) & \text{-----} & & \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(2n)\alpha(2n) & \dots & \dots & \dots & \psi_n(2n)\beta(2n) \end{vmatrix}$$

Раскрыв его методом кофакторов, получим антисимметризованную волновую функцию. Применим ее к описанной выше двухэлектронной системе.

Свойства детерминантов согласуются с некоторыми свойствами электронов в молекуле. Например, перестановка строк детерминанта приводит к изменению знака, поскольку эта операция эквивалентна применению оператора перестановки, т.е. уравнению (3.40). Таким образом, свойство антисимметричности заложено в детерминанте. Более того, известна теорема о том, что детерминант равен нулю, если два его столбца идентичны. Следовательно, волновую функцию получить нельзя, если на одной и той же орбитали находятся два электрона с одинаковыми спинами.

СПИСОК ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии. — М.: Мир, 1972.
- Anderson J. M., Introduction to Quantum Chemistry, Benjamin W. A., Inc., New York, 1969.
- Стрейтвизер А. Теория молекулярных орбит. Для химиков-органиков. — М.: Мир, 1965.
- Liberles A., Introduction in Molecular Orbital Theory, Holt, Rinehart and Winston, Inc., New York, 1966. (Простой подход к хюккелевской теории со многими примерами.)
- Kauzman W., Quantum Chemistry, Academic Press, New York, 1957.
- Pople J. A., Beveridge D. L., Approximate Molecular Orbital Theory, McGraw-Hill Book Co., New York, 1970.
- Richards W. G., Horsley J. A., Ab Initio Molecular Orbital Calculations for Chemists, Oxford University Press, New York, 1970.
- Richards W. G., Walker T. E. H., Hinkley R. K., A Bibliography of Ab Initio Molecular Wave Functions, Oxford University Press, New York, 1971.
- Richards W. G. et al., Bibliography of Ab Initio Molecular Wave Functions — Supplement for 1970—73, Oxford University Press, New York, 1974.
- Hammett A., Specialist Periodical Reports, The Chemical Society, London, England.

- Hulbrunner H., Straub C., Hückel Molecular Orbitals, Springer-Verlag, New York, 1966.
 Streitwiser A., Brauman J., Supplemental Tables of Molecular Orbital Calculations, Vols I and II, Pergamon Press, New York, 1965.

Упражнения

1. Используя хюккелевские волновые функции, приведенные в настоящей главе, рассчитайте формальные заряды на атомах углерода и порядки связей C — C для

- а. аллильного катиона;
- б. аллильного радикала.

2. а. Используя проекционные операторы, получите приведенные по симметрии линейные комбинации π -орбиталей аллильного радикала.

б. Используя эти линейные комбинации, получите совокупность ортонормированных молекулярных орбиталей.

в. Изобразите формы молекулярных π - и π^* -орбиталей.

г. Сравните ваши результаты с результатами, полученными с помощью расчетов по методу Хюккеля, описанного в настоящей главе.

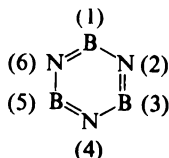
3. а. Используя проекционные операторы, получите приведенные по симметрии линейные комбинации π -орбиталей циклобутадиена.

б. Используя полученные линейные комбинации, найдите совокупность ортонормированных молекулярных орбиталей.

в. Изобразите формы молекулярных π - и π^* -орбиталей.

г. Даст ли расчет по методу Хюккеля больше информации? Если даст, то почему?

4. Для π -системы боразола $B_3N_3H_6$ получите

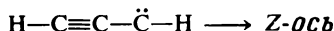


а. полное представление;

б. все волновые функции;

в. нормировочный коэффициент для каждой волновой функции; укажите, какие волновые функции могут смешиваться.

5. Пропаргилен представляет собой линейный бирадикал со следующей структурой валентных связей:



Используя в качестве базиса три $2p_x$ - и три $2p_z$ -орбитали углерода, установите:

а. Сколько получится МО?

б. Может ли простой расчет по методу Хюккеля дать энергии МО, полученных в п. «а»?

в. Каковы коэффициенты АО в двух МО низшей энергии?

г. Каковы порядки связи между соседними атомами углерода?

6. Ион $Re_2Cl_8^{2-}$ составлен из двух плоских квадратных групп $ReCl_4$, соединенных связью Re — Re. Плоскости групп параллельны, а атомы хлора находятся друг против друга (если смотреть вдоль связи Re — Re, которая является осью z). Таким образом, ион обладает симметрией D_{4h} .

а. Определите симметрии МО, полученных для базиса из двух d_{z^2} -орбиталей Re. Для их определения и схематического изображения используйте проекционные операторы.

б. Сделайте то же самое, что и в п. «а», для базиса из $d_{x^2-y^2}$ -орбиталей. Эти орбитали направлены на атомы хлора.

в. Применяя ту же самую операцию к d_{xy} -орбиталям, получим

$$\psi(b_{2g}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{xy}^{(1)} + d_{xy}^{(2)})$$

$$\psi(b_{1u}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{xy}^{(1)} - d_{xy}^{(2)})$$

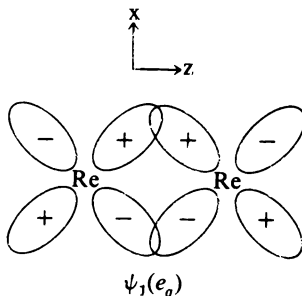
для d_{xz} - и d_{yz} -орбиталей

$$\psi_1(e_u) = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{xz}^{(1)} + d_{xz}^{(2)})$$

$$\psi_2(e_u) = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{yz}^{(1)} + d_{yz}^{(2)})$$

$$\psi_1(e_g) = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{xz}^{(1)} - d_{xz}^{(2)})$$

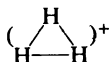
$$\psi_2(e_g) = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{yz}^{(1)} - d_{yz}^{(2)})$$



Изобразите вероятную диаграмму энергетических уровней. Заполните их электронами и определите порядок связи Re — Re. (Указание. Связывающие орбитали, полученные в п. «б», участвуют в образовании dsp^2 -гибридных орбиталей, на которых находятся электронные пары хлора. На других орбиталях должны находиться электроны Re.)

г. Рассмотрите этот ион как принадлежащий к группе $D_{\infty h}$, не обращая внимания на атомы хлора. Каковы в этом случае симметрии полученных выше десяти МО? (Отметим, что отсюда произошли термины « σ -связь», « π -связь» и т. п.)

7. Рассмотрите линейную структуру молекулы H_3^+ ($\text{H} - \text{H} - \text{H})^+$, а также и ее структуру в виде треугольника

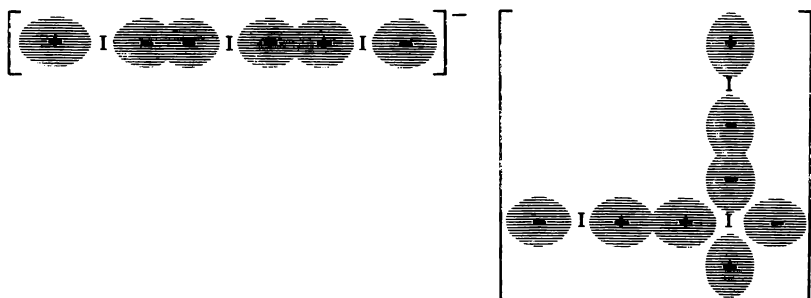


а. Используя простую теорию МО Хюккеля и $1s$ -орбитали водорода в качестве базиса, составьте секулярный детерминант и рассчитайте энергии МО для каждой геометрии.

б. Исходя из результатов ваших расчетов, установите, какая геометрия будет наиболее устойчивой для H_3^- и H_3^+ .

в. Рассмотрите линейную структуру еще раз, используя в качестве базиса $1s$ -орбитали водорода. Сколько МО образуется? Подставьте в секулярный детерминант энергии, найденные для МО, и определите ортонормированный набор ЛКАО МО.

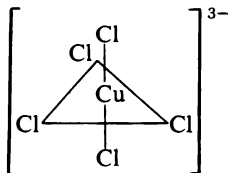
8. а. Для иона I_3^- возможны две структуры:



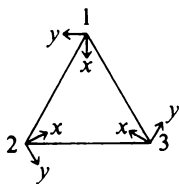
Используя базис из p_z - и p_y -орбиталей, можно рассчитать простые хюккелевские молекулярные орбитали для обеих структур. Пренебрегая π -связыванием, рассчитайте энергии трех σ -МО для линейной структуры с помощью показанных выше трех атомных p_z -орбиталей. (Коэффициенты, не рассчитывайте.)

б. При допущении $\beta = \int \phi_i \hat{H}_{\text{bent}} \phi_j = \int \phi_i \hat{H}_{\text{linear}} \phi_j$ и $\alpha = \int \phi_j \hat{H}_{\text{bent}} \phi_j = \int \phi_j \hat{H}_{\text{linear}} \phi_j$ определите, какая структура является более устойчивой, если полная энергия p -орбиталей неподеленных электронных пар и МО в изогнутой (bent) конфигурации составляет $16\alpha + 2\beta$? (Указание. Вклад шести несвязывающих p -орбиталей неподеленных пар в полную энергию линейной структуры составляет 12α .)

9. Рассмотрите тригонально-бипирамидальный анион CuCl_5^{3-} :



Для лигандов Cl^- выберите оси таким образом, чтобы ось z была направлена вверх параллельно оси C_3 . Для ядер Cl^- , лежащих в плоскости, ось x направлена на Cu^{2+} . Таким образом, со стороны основания система xu для лигандов выглядит следующим образом:



Для аксиальных лигандов Cl^- оси x и y выберите произвольно.

а. Найдите полное представление p -орбиталей пяти атомов хлора и разложите его на неприводимые представления.

б. Используйте априорную аргументацию для объяснения действия проекционного оператора $\hat{P}_{\chi''}$ (где χ'' обозначает любое неприводимое представление с двумя штрихами) на экваториальные p_x - или p_y -орбиталь. (Указание. Что общего между этими неприводимыми представлениями?)

в. Подействуйте на экваториальную p_x -орбиталь оператором $\hat{P}_{E'}$ для того, чтобы найти приведенные по симметрии линейные комбинации симметрии E' .

4. ОБЩЕЕ ВВЕДЕНИЕ В СПЕКТРОСКОПИЮ

4.1. ПРИРОДА ИЗЛУЧЕНИЯ

Известно много на первый взгляд различных видов излучения, например видимый свет, радиоволны, инфракрасный свет, рентгеновское излучение, γ -лучи. В соответствии с волновой теорией все эти виды излучения — не что иное, как колебания напряженности электрического и магнитного полей. Излучение, направленное, например, вдоль оси z , состоит из электрического и магнитного полей, векторы напряженности которых перпендикулярны друг другу и оси z . На рис. 4.1 эти поля изображены для случая плоскополяризованной волны. Для простоты выбрано поляризованное излучение, поскольку в этом случае все другие компоненты электрического поля, за исключением лежащих в плоскости xz , отфильтрованы. Волна распространяется вдоль оси z со скоростью света c ($3 \cdot 10^{10}$ см/с). Интенсивность излучения пропорциональна амплитуде волны, изображаемой проекцией вектора на оси x и y . В любой момент времени в различных точках оси z волна имеет различные напряженности электрического и магнитного полей. Вид наблюдаемого излучения (видимый свет, радиоволны и т. д.) определяет длина волны λ (рис. 4.1). Излучение одной длины волны называется монохроматическим. Полихроматическое излучение можно разделить на монохроматические пучки. В случае видимого, инфракрасного и ультрафиолетового излучений для этой цели используют призмы и решетки.

Излучение состоит из энергетических пакетов, называемых фотонами, которые движутся со скоростью света. Различные виды излучения характеризуются различной энергией.

Вращательная, колебательная и электронная спектроскопии регистрируют энергию излучения, поглощаемого молекулой при взаимодействии с ней электрической компоненты излучения. В ЭПР и ЯМР с веществом взаимодействует магнитная компонента излучения.

Для того чтобы происходило поглощение излучения, его энергия должна совпадать с разностью энергий квантованных уровней ΔE , соответствующих различным состояниям молекулы. Длину волны такого излучения λ можно определить из уравнений

$$\Delta E = hc/\lambda \quad \text{или} \quad \lambda = hc/\Delta E \quad (4.1)$$

где h — постоянная Планка ($6,623 \cdot 10^{-27}$ эрг·с/молекула $^{-1}$); c — скорость света в см/с; размерность ΔE эрг/молекула. Уравнение (4.1) объединяет волновую и корпускулярную теории света. При поглощении одного кванта энергии hc/λ молекула переходит в состояние с более высокой энергией.

Как показывает уравнение (4.1), виды электромагнитного излучения

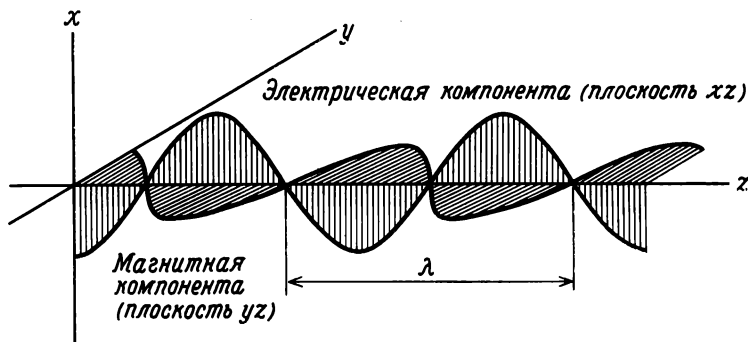


Рис. 4.1. Электрическая и магнитная компоненты плоскополяризованного электромагнитного излучения.

(т.е. излучение с различной λ) отличаются по энергии. Различные виды спектральной техники предназначены для измерения энергии перехода между различными состояниями (колебательными, вращательными и т.д.) молекулы. Определенное представление о данном методе можно получить из энергии излучения, вызывающего такие переходы.

4.2. ЭНЕРГИИ, СООТВЕТСТВУЮЩИЕ РАЗЛИЧНЫМ ВИДАМ ИЗЛУЧЕНИЯ

Излучение можно охарактеризовать длиной волны λ , волновым числом $\bar{\nu}$ или частотой ν . Эти параметры связаны между собой уравнениями

$$\nu(\text{с}^{-1}) = \frac{c(\text{см/с})}{\lambda(\text{см})} \quad (4.2a)$$

$$\bar{\nu}(\text{см}^{-1}) = \frac{1}{\lambda(\text{см})} \quad (4.2b)$$

Параметр $\bar{\nu}$ имеет размерность см^{-1} , а по официальной номенклатуре ИЮПАК — кайзер; $1000 \text{ см}^{-1} = 1 \text{ килокайзер (кК)}$. Согласно уравнениям (4.1) и (4.2), энергия, частота, волновое число и длина волны связаны между собой следующим образом:

$$\Delta E(\text{эрг/молекула}) = h\nu = hc/\lambda = hc\bar{\nu} \quad (4.3)$$

При описании полос поглощения различные авторы прибегают к разным единицам. Волновое число $\bar{\nu}$, используемое чаще всего, имеет размерность см^{-1} и определяется уравнением (4.2b); λ также выражается в разных единицах. Они связаны между собой следующим образом: $1 \text{ см} = 10^8 \text{ \AA} \text{ (ангстремы)} = 10^7 \text{ нм (нанометры)} = 10^4 \text{ мкм (микрометры)} = 10^7 \text{ ммкм (миллимикрометры)}$. Энергетические единицы связаны между собой соотношением: $1 \text{ см}^{-1} = 2,858 \text{ кал/моль} = 1,986 \cdot 10^{-16}$

эрг/молекула = $1,24 \cdot 10^{-4}$ эВ/моль. Эти соотношения можно использовать для того, чтобы связать между собой энергию и длину волны. Уравнение

$$\Delta E (\text{ккал/моль}) \cdot \lambda (\text{\AA}) = 2,858 \cdot 10^5 \quad (4.4)$$

упрощает пересчет длины волны в энергию.

Волновые числа, соответствующие различным типам излучения, приведены на рис. 4.2. На этом рисунке показан и тот небольшой диапазон,

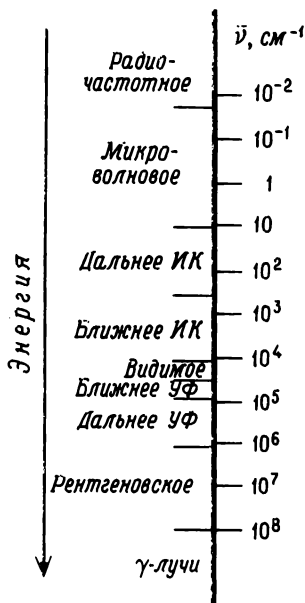


Рис. 4.2. Волновые числа различных типов излучения.

который занимает видимый свет в полном спектре электромагнитного излучения. Чем выше энергия излучения, тем меньше его длина волны, больше частота и волновое число [уравнение (4.3)]. Энергия излучения падает в ряду

ультрафиолетовое > видимое > инфракрасное > микроволновое >
> радиочастотное.

4.3. ПЕРЕХОДЫ В АТОМАХ И МОЛЕКУЛАХ

Изменение состояния атома, вызванное квантовым поглощением излучения, можно рассматривать как возбуждение электрона от одного энергетического состояния до другого, а именно от основного состояния до возбужденного. В большинстве случаев для возбуждения необходима энергия в интервале от 60 до 150 ккал/моль. Как показывают расчеты по уравнению (4.3), для такого возбуждения требуется видимый или ультрафиолетовый свет. Атомные спектры часто изучают в виде эмиссионных

спектров. Электроны возбуждаются до более высоких состояний за счет поглощения тепловой или электрической энергии; как только атомы возвращаются в основное состояние, энергия излучается. Эта энергия и является предметом измерений.

В молекулярной спектроскопии обычно измеряют поглощение энергии. Мы будем иметь дело с тремя видами молекулярных переходов, вызванных поглощением электромагнитного излучения: электронными, колебательными и вращательными. Изменение в *электронном состоянии*

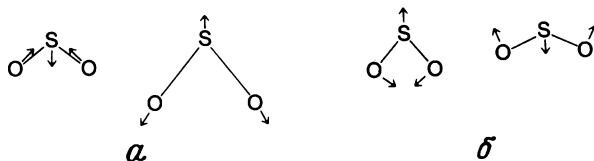


Рис. 4.3. Два различных вида колебаний молекулы SO_2 . (Амплитуды и углы деформаций для иллюстрации колебаний утрированы.)

молекулы происходит при возбуждении связывающего или несвязывающего электрона от основного состояния до вакантной молекулярной орбитали более высокой энергии. Например, электрон, находящийся на π -связывающей орбитали карбонильной группы, может быть возбужден до π^* -орбитали, что приводит к образованию возбужденного состояния конфигурации $\sigma^2\pi^1\pi^{*1}$. Электронное распределение в двух состояниях (основном и возбужденном), связанных электронным переходом, различно.

Колебательные энергетические состояния характеризуются направлениями, частотами и амплитудами движений атомов в молекуле. Например, на рис. 4.3 показаны два различных типа колебаний молекулы SO_2 . Атомы колеблются в молекуле (относительно их центра масс) в направлениях, указанных стрелками; показаны также амплитуды каждого колебания. При колебании *a* меняется длина связи сера — кислород, это колебание называется *валентным*. При колебании *b* движение происходит перпендикулярно связям, и длина связей, по существу, не меняется. Такое колебание называется *деформационным*. При деформационных колебаниях сохраняется положение центра масс молекулы, и это исключает ее поступательное движение. Примером может служить колебание, изображенное на рис. 4.3. Некоторые колебания молекулы называются *нормальными колебаниями* или нормальными модами. Они представляют собой независимые повторяющиеся смещения атомов, при которых положение центра масс не меняется. При нормальном колебании все атомы колеблются в фазе с одной и той же частотой. Самые сложные молекулярные колебания можно разложить на относительно небольшое число нормальных колебаний. В нелинейной молекуле может происходить $3N - 6$ таких колебаний, где N — число атомов в молекуле. В гл. 6 будет дан метод расчета полного числа нормальных колебаний и их симметрий. Нормальные колебания можно рассматривать как $3N - 6$ внутренних степеней свободы, которые (в отсутствие ангармоничности) могут прини-

мать энергию независимо друг от друга. Движение атомов в молекуле в различных нормальных колебаниях наиболее простым образом можно описать с помощью набора *нормальных координат*. Нормальные координаты часто являются сложными функциями углов и длин связей.

Произведение нормальных колебаний связано с полным колебательным состоянием ψ_v нелинейной молекулы:

$$\psi_v = \prod_{n=1}^{3N-6} \psi_n \quad (4.5)$$

где \prod указывает на то, что берется произведение n колебаний, ψ_n — волновая функция для данного колебания. Для каждого нормального колебания (ψ_n) существует целый набор возбужденных колебательных состояний i , волновые функции гармонического осциллятора которых выражают в виде

$$\psi_i = N_i \exp \left[\left(-\frac{1}{2} \right) a_i q^2 \right] H_i(\sqrt{a_i} q) \quad (4.6)$$

где $i=0, 1, 2, \dots$; H_i — полином Эрмита степени i ; $a_i = 2\pi\nu_i/h$; $N_i = [\sqrt{a_i}/(2^i i! \sqrt{\pi})]^{1/2}$ и q — нормальная координата.

Отсюда для основного, первого и второго возбужденных состояний получаем следующие волновые функции:

$$\psi_0 = \left(\frac{a_0}{\pi} \right)^{1/4} \exp \left[\left(-\frac{1}{2} \right) a_0 q^2 \right] \quad (4.7)$$

$$\psi_1 = 2 \left(\frac{a_1}{\pi} \right)^{1/4} q \exp \left[\left(-\frac{1}{2} \right) a_1 q^2 \right] \quad (4.8)$$

$$\psi_2 = 2 \left(\frac{a_2}{\pi} \right)^{1/4} (2a_2 q^2 - 1) \exp \left[\left(-\frac{1}{2} \right) a_2 q^2 \right] \quad (4.9)$$

Если построить зависимость ψ_0 от смещений вдоль нормальной координаты q , приняв равновесное положение ядер за нуль, то получится график, представленный на рис. 4.4. Функция симметрична, поскольку q входит в уравнение в виде q^2 . Такая же зависимость получается для основного состояния всех нормальных колебаний. Основное колебание полностью симметрично, поэтому основное колебательное состояние молекулы в целом должно принадлежать к полностью симметричному неприводимому представлению как произведение только полностью симметричных колебательных волновых функций.

Степенная зависимость волновой функции колебательно возбужденного состояния ψ_1 от q характеризуется нечетным показателем степени, поэтому функция не обязана иметь симметрию a_1 . Если при колебатель-

ном переходе возбуждено одно нормальное колебание, результирующее полное состояние является произведением всех других полносимметричных волновых функций и волновой функции этого первого колебательно возбужденного состояния возбужденного нормального колебания. Таким образом, симметрия полного колебательного состояния соответствует симметрии возбужденного нормального колебания.

Вращательные состояния соответствуют квантованным молекулярным вращениям вокруг оси без заметного изменения длин связей или

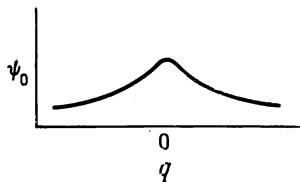


Рис. 4.4. График зависимости волновой функции основного колебания от нормальной координаты.

валентных углов. Различные вращательные состояния отвечают разным угловым моментам вращения или вращения вокруг разных осей. Примером вращательного движения является вращение вокруг оси C_2 в SO_2 .

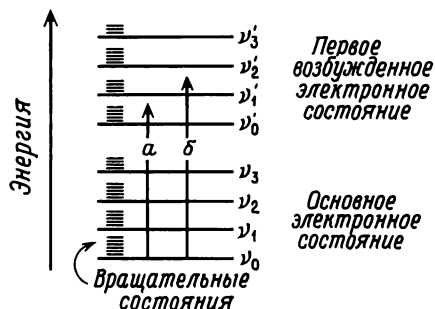
При обработке молекулярных спектров пользуются *приближением Борна — Оппенгеймера*. Смысл этого приближения состоит в том, что полная энергия системы рассматривается как сумма трех независимых энергий: электронной, колебательной и вращательной. Например, электронная энергия системы не меняется при колебаниях ядер. Тогда волновую функцию для данного состояния можно представить в виде произведения трех независимых волновых функций: ψ_{el} , ψ_{vib} и ψ_{rot} . Как мы покажем в дальнейшем, приближение Борна — Оппенгеймера не является абсолютно справедливым.

Относительные энергии различных энергетических состояний молекулы представлены на рис. 4.5. Вращательные энергетические состояния расположены на более близком расстоянии друг от друга, чем колебательные состояния, энергии которых в свою очередь отличаются значительно меньше, чем энергии электронных состояний. Буквы v_0 , v_1 и т. д. и v_0' , v_1' и т. д. обозначают колебательные уровни одного колебания в основном и первом возбужденном состояниях соответственно. Для возбуждения молекул до возбужденных электронных состояний обычно необходимо видимое или ультрафиолетовое излучение. Низкоэнергетическое инфракрасное излучение возбуждает колебательные переходы, тогда как чистые вращательные переходы наблюдаются в еще менее энергетических микроволновых и радиочастотных диапазонах.

Электронные переходы обычно сопровождаются изменениями энергий колебаний и вращений. На рис. 4.5 стрелками *a* и *б* показаны два таких перехода. В колебательном спектре происходят также переходы до различных вращательных уровней. В результате при электронных переходах обнаруживается тонкая колебательная структура. Вращательную тонкую структуру при электронных переходах можно зафиксировать в спек-

трах газов с помощью методов, имеющих высокое разрешение. Вращательная тонкая структура при колебательных переходах обычно наблюдается в спектрах газов, а иногда и в спектрах жидкостей.

Рис. 4.5. Энергетические состояния двухатомной молекулы.



На рис. 4.5 приведена энергетическая диаграмма двухатомной молекулы. Для многоатомной молекулы индивидуальные переходы часто описываются такими же диаграммами, причем каждый переход описывается своей диаграммой.

4.4. ПРАВИЛА ОТБОРА

Для того чтобы молекула поглощала энергию электромагнитной волны при взаимодействии с электрической компонентой последней, помимо выполнения требования, налагаемого на длину волны (т.е. энергию) излучения, должно удовлетворяться еще одно условие. Для поглощения энергии переход в молекуле обязан сопровождаться изменением положения электрического центра молекулы, чтобы под действием поля электромагнитного излучения в ней происходила работа.

Правила отбора как раз и отделяют переходы, для которых выполняется указанное условие, называемые *разрешенными переходами*, от переходов, в которых оно не выполняется, называемых *запрещенными переходами*. Следует отметить, однако, что термин «запрещенные» относится к правилам, установленным для простой модели, и, хотя модель хороша, «запрещенные» переходы могут происходить по механизмам, которые в простой модели не учитываются. Интенсивность поглощения или эмиссии, сопровождающих переход, связана с вероятностью перехода: более вероятные переходы характеризуются большей интенсивностью поглощения. Запрещенные переходы имеют малую вероятность и характеризуются очень низкой интенсивностью. Эта тема и связанные с ней проблемы симметрии будут подробно рассматриваться при обсуждении различных спектральных методов.

4.5. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ЕСТЕСТВЕННУЮ ШИРИНУ СПЕКТРАЛЬНОЙ ЛИНИИ

Если в быстром равновесии сосуществуют две или более химически различные частицы (например, два конформера одной молекулы или быстро обменивающиеся протоном NH_3 и NH_4^+) и т.д., то в некоторых видах спектров удастся наблюдать полосы поглощения, соответствующие индивидуальным частицам; другие же методы дают лишь единственную спектральную полосу с усредненным положением. Быстрый равновесный процесс может вызывать уширение линий в одних диапазонах спектра и не влиять на линии других спектральных диапазонов, что можно объяснить, исходя из принципа неопределенности, выражаемого соотношением

$$\Delta E \Delta t \sim \hbar$$

или

$$\Delta \nu \Delta t \sim \frac{1}{2\pi} \quad (4.10)$$

Рассмотрим случай, когда каждая из двух различных частиц имеет свою полосу поглощения в спектре. По мере того как константа скорости реакции обмена начинает приближаться к частоте $\Delta \nu$ спектрального метода, эти две полосы начинают уширяться. При дальнейшем увеличении скорости они сближаются, сливаются и затем сужаются в одну узкую полосу. В последующих главах мы опишем методы определения кинетических параметров во всем интервале скоростей. Здесь мы попытаемся оценить временную шкалу, соответствующую различным методам, анализируя скорости, которые приводят к уширению единичной узкой полосы и слиянию двух полос.

Прежде всего рассмотрим уширение резонансной линии индивидуальной частицы. Если Δt — время жизни возбужденного состояния, то

$$\Delta \nu (\text{с}^{-1}) \sim \frac{1}{2\pi \Delta t (\text{с})}$$

При наличии физического или химического процесса, протекающего за время, значительно меньшее времени жизни возбужденного состояния, Δt снижается, а линия уширяется. В ИК-спектроскопии, например, можно разрешить* две полосы, соответствующие различным частицам, если они разделены $0,1 \text{ см}^{-1}$, поэтому, подставив эту величину в уравнение (4.10), мы можем найти время жизни Δt возбужденного состояния:

$$\Delta \nu = 0,1 \text{ см}^{-1} \cdot 3 \cdot 10^{10} \text{ см/с} = 3 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$$

$$\Delta t = \frac{1}{2\pi (3 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1})} = 5 \cdot 10^{-11} \text{ с}$$

* Под разрешением подразумевается возможность наблюдения двух различных максимумов. Мы используем этот параметр для грубой оценки $\Delta \nu$, временной шкалы спектрального метода (т.е. естественной ширины линии).

Таким образом, вызвать уширение линии может процесс, время жизни частицы в котором около 10^{-11} с или менее, а так как время жизни обратно пропорционально константе скорости первого порядка, то уширение линий в инфракрасном спектре можно обнаружить, если константа скорости процесса равна по крайней мере 10^{11} с^{-1} . Константы скорости реакций, лимитируемых диффузией, составляют всего 10^{10} с^{-1} , поэтому форма линий инфракрасного спектра систем, участвующих в реакции химического обмена, меняться не будет. Поскольку вращательное движение уширяет линии инфракрасного спектра или спектра комбинационного рассеяния, из формы линий можно извлечь информацию относительно процесса вращения [1]. Инверсия аммиака также происходит достаточно быстро и влияет на спектр комбинационного рассеяния и микроволновой спектр.

В методе ЯМР разрешение обычно составляет $\sim 0,1$ Гц; при подстановке этой величины в приведенное выше уравнение мы получим, что уширение спектральных линий в спектре ЯМР может вызвать процесс со временем жизни частиц около 2 с (или ниже) или с константой скорости порядка $0,5 \text{ с}^{-1}$ (или выше). Такой диапазон времен жизни характерен для многих реакций химического обмена.

Далее рассмотрим, с какой скоростью должна протекать химическая реакция, чтобы спектр двух частиц характеризовался только одной усредненной линией. Частицы должны переходить одна в другую так быстро, чтобы время жизни любой из них было меньше Δt , и в результате давать только одну усредненную линию. Δt можно рассчитать, подставив разность частот $\Delta \nu$, соответствующих двум состояниям, в уравнение (4.10). В инфракрасной спектроскопии для слияния двух линий, разделенных 300 см^{-1} , константа скорости реакции должна составлять $5 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ или выше.

$$\Delta t = \frac{1}{2\pi (9 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1})} = 2 \cdot 10^{-14} \text{ с}$$

В методе ЯМР для системы, в которой две линии протонов разделены, например, 100 Гц, можно получить

$$\Delta t = \frac{1}{2\pi (100 \text{ с}^{-1})} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ с}$$

Таким образом, реакция протонного обмена с константой скорости $5 \cdot 10^2 \text{ с}^{-1}$ приводит к тому, что вместо двух линий наблюдается одна широкая. Когда константа скорости намного превысит $5 \cdot 10^2 \text{ с}^{-1}$ (например, за счет повышения температуры при положительной энергии активации), широкая единственная линия начнет сужаться. В конце концов, очень быстрый процесс не будет влиять на ширину спектральной линии. Излучение — слишком медленный процесс, чтобы фиксировать любые химические изменения, и поэтому наблюдаются усредненные узкие линии. Здесь можно провести аналогию с чувствительностью глаза, который не успевает заметить электронную развертку на экране телевизора.

Таблица 4.1

Кинетические методы и соответствующие времена жизни^a

Кинетический метод	Время жизни, с
Обычные кинетические методы	10 или более секунд (в зависимости от времени перемешивания реагентов)
Остановленная струя	10^{-3} или более секунд (возможно и более быстрое перемешивание)
ЯМР	$10^{-1} - 10^{-5}$
ЭПР	$10^{-4} - 10^{-8}$
Скачок температуры	$10^{-1} - 10^{-6}$
Мессбауэровская спектроскопия (железо)	10^{-7}
Поглощение ультразвука	$10^{-4} - 10^{-8}$
Поляризация флюоресцентного излучения (измерение деполяризации)	$10^{-8} - 10^{-9}$
Форма линий спектра комбинационного рассеяния и ИК-спектра	10^{-11}
Фотоэлектронная спектроскопия	10^{-18}

^a Некоторые из этих методов пока не рассматривались и читателю неизвестны. С ними можно будет познакомиться при дальнейшем изложении и в цитируемых работах.

В методе, изучающем дифракцию рентгеновских лучей, частота излучения составляет 10^{18} с^{-1} , что намного превышает скорость молекулярной перестройки, поэтому для динамической системы удастся зафиксировать только отсутствие упорядоченности, т.е. вклады от каждой доминирующей конформации.

В мессбауэровской спектроскопии протекает высокоэнергетический процесс, заключающийся в поглощении рентгеновского излучения ядрами атомов. Химические процессы, которые могли бы повлиять на время жизни возбужденного ядра, неизвестны; время жизни возбужденного ядра железа составляет 10^{-7} с . Таким образом, если в образце, содержащем железо, протекает химическая реакция, в результате которой два атома железа приходят в равновесие с константой скорости первого порядка, превышающей 10^{-7} с^{-1} , то в мессбауэровском спектре будет наблюдаться только одна линия с усредненным положением. В дихлоробис-(фенантролин)железе(III) обмен между высокоспиновым (пять неспаренных электронов) и низкоспиновым (один неспаренный электрон) комплексами происходит настолько быстро (каждое из этих состояний имеет время жизни ниже 10^{-7} с), что в мессбауэровском спектре наблюдается только одна полоса. Время жизни возбужденного состояния (ядер рутения) составляет 10^{-9} с , что определяет временную шкалу для экспериментов с этими ядрами. Аналогичная ситуация имеет место в рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, на временную

шкалу испускания электрона которой никак не влияют химические процессы. Время жизни результирующего возбужденного состояния составляет около 10^{-18} с.

В табл. 4.1 приведены методы исследования кинетики и интервалы времени жизни, которые они позволяют измерить.

ОСНОВНЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ

Колебательная и электронная спектроскопии в первую очередь используются для 1) определения концентрации, 2) идентификации* и 3) определения числа частиц в растворе с помощью изобестических точек.

4.6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ

Измерение концентраций частиц имеет важное значение. Если измерения проводятся для равновесной системы, можно определить константу равновесия. С помощью констант равновесия K при нескольких температурах по уравнению Вант-Гоффа можно рассчитать энтальпию ΔH° равновесной реакции

$$\lg K = \frac{-\Delta H^\circ}{2,3RT} + C \quad (4.11)$$

Определение изменения концентрации вещества во времени составляет основу кинетических методов, дающих информацию о механизме реакции. Информация, которую дают нам исследования кинетики и равновесий, очень важна для понимания природы реакционной способности, поэтому мы рассмотрим способы определения концентрации спектральными методами.

Связь между количеством поглощенного света и концентрацией поглощающих частиц выражается законом Ламберта—Бера:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon cb \quad (4.12)$$

где A — оптическая плотность, I_0 — интенсивность падающего света, I — интенсивность прошедшего света, ϵ — удельная молярная поглощательная способность (называемая также иногда молярным коэффициентом экстинкции**) при данных длине волны и температуре, c — концентрация (молярная, если ϵ — молярный коэффициент экстинкции) и b — длина пути луча в поглощающей системе. Молярный коэффициент экстинкции зависит как от длины волны, так и от температуры, поэтому при использовании уравнения (4.12) их следует поддерживать

* Иногда этот метод называют методом «отпечатков пальцев». — *Прим. перев.*

** В советской литературе пользуются терминами: молярный коэффициент экстинкции, молярный коэффициент поглощения или просто коэффициент поглощения. — *Прим. перев.*

постоянными. Если ячейки не рассеивают падающий свет, то при фиксированной концентрации вещества оптическая плотность и b всегда связаны линейным соотношением (закон Ламберта—Бера). Зависимость оптической плотности от концентрации в уравнении (4.12) ($\lg I_0/I = \epsilon c$ при постоянной длине светового пути) называется законом Бера. Найдено много систем, которые не подчиняются закону Бера. Эти исключения можно приписать изменениям в составе системы в зависимости от ее концентрации (например, разным степеням ионизации или диссоциации растворенного вещества при различных его концентрациях). При спектральных исследованиях необходимо проверять выполнимость закона Бера (показать, а не предполагать) во всем изучаемом диапазоне концентраций. Если закон Бера выполняется, использование уравнения (4.12) для определения концентрации известного вещества становится простым делом при условии, что в данном спектральном диапазоне поглощает свет только изучаемое вещество. Для проверки закона Бера и определения ϵ измеряют оптическую плотность нескольких растворов известной концентрации, охватывающей весь изучаемый диапазон. Для каждого раствора ϵ можно рассчитать по формуле

$$\epsilon = \frac{A \text{ (для односантиметрового светового пути)}}{c, \text{ молярность}} \quad (4.13)$$

где ϵ измеряется в единицах литр/(моль·см); c раствора неизвестной концентрации определяют путем деления измеренной оптической плотности на известную величину ϵ .

Существует несколько интересных вариантов применения закона Бера. Если полосы поглощения двух частиц перекрываются, то перекрывание можно разрешить математически и затем определить концентрации. Это возможно до тех пор, пока две величины ϵ не становятся идентичными при всех длинах волн. Рассмотрим случай, когда можно измерить в отдельности ϵ для каждого из двух чистых соединений, спектры которых перекрываются. Концентрацию каждого компонента в смеси можно определить путем измерения оптической плотности при двух длинах волн: при одной из них оба вещества поглощают очень сильно, а при другой их поглощения значительно различаются. Обе длины волн должны быть выбраны по возможности на плоских участках спектров поглощения чистых соединений. Рассмотрим две такие частицы В и С при длинах волн λ_1 и λ_2 . Тогда $\epsilon_{B\lambda_1}$ — молярный коэффициент экстинкции для В при λ_1 , $\epsilon_{B\lambda_2}$ — для В при λ_2 , аналогично для С мы имеем $\epsilon_{C\lambda_1}$ и $\epsilon_{C\lambda_2}$. Суммарная оптическая плотность смеси при λ_1 есть A_1 , а при λ_2 — A_2 . Отсюда следует, что

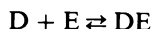
$$A_1 = x\epsilon_{B\lambda_1} + y\epsilon_{C\lambda_1} \quad (4.14)$$

и

$$A_2 = x\epsilon_{B\lambda_2} + y\epsilon_{C\lambda_2} \quad (4.15)$$

где x — молярность В и y — молярность С. Уравнения (4.14) и (4.15) имеют только два неизвестных x и y и могут быть решены.

На практике часто встречается равновесие типа



Здесь, скажем, спектры D и DE перекрываются, а E не поглощает; если константа равновесия мала, чистое DE наблюдать не удастся, поэтому молярный коэффициент экстинкции этого соединения нельзя определить непосредственно. Эту задачу можно решить для равновесных концентраций всех частиц, определив константу равновесия:

$$K = \frac{[DE]}{[D][E]} \quad (4.16)$$

Допустим, что $[D]_0$ — начальная концентрация D и ее можно измерить, как и начальную концентрацию E. Молярный коэффициент экстинкции DE ε_{DE} измерить непосредственно нельзя, но при этом предполагается, что закон Бера выполняется. Из уравнения материального баланса имеем

$$[D] = [D]_0 - [DE] \quad (4.17)$$

$$[E] = [E]_0 - [DE] \quad (4.18)$$

поэтому

$$K = \frac{[DE]}{([D]_0 - [DE])([E]_0 - [DE])} \quad (4.19)$$

Суммарная оптическая плотность включает вклады $[D]$ и $[DE]$:

$$A = \varepsilon_D [D] + \varepsilon_{DE} [DE] \quad (4.20)$$

Подставляя уравнение (4.17) в уравнение (4.20), получаем для $[DE]$

$$[DE] = \frac{A - \varepsilon_D [D]_0}{\varepsilon_{DE} - \varepsilon_D}$$

но $\varepsilon_D [D]_0$ представляет собой начальную оптическую плотность A^0 раствора D концентрации $[D]_0$ в отсутствие в нем E, поэтому

$$[DE] = \frac{A - A^0}{\varepsilon_{DE} - \varepsilon_D} \quad (4.21)$$

Если подставить выражение (4.21) в выражение для константы равновесия [уравнение (4.19)], то после перегруппировки мы получим [2]

$$K^{-1} = \frac{A - A^0}{\varepsilon_{DE} - \varepsilon_D} - [D]_0 - [E]_0 + \frac{[D]_0 [E]_0 (\varepsilon_{DE} - \varepsilon_D)}{A - A^0} \quad (4.22)$$

В этом уравнении содержатся только два неизвестных параметра ε_{DE} и K^{-1} . Более того, эти неизвестные представляют собой константы для

любого раствора с любыми концентрациями $[D]_0$ и $[E]_0$, которые мы можем создать в нем. При совместном решении двух уравнений, получаемых для двух различных наборов экспериментальных данных (т.е. для различных $[D]_0$ и $[E]_0$), ϵ_{DE} исключается, и мы находим K . При нескольких наборах экспериментальных данных можно рассмотреть различные варианты совместного решения получаемых уравнений, используя ЭВМ и метод наименьших квадратов [3–7], которые дают наилучшие значения ϵ_{DE} и K^{-1} , соответствующие результатам эксперимента. Обработка данных с помощью метода наименьших квадратов

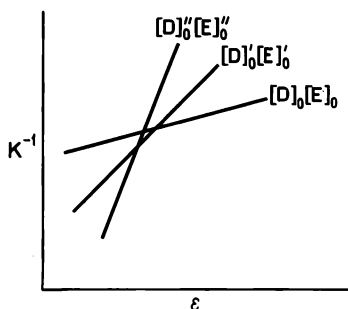


Рис. 4.6. Графическое решение уравнения (4.22).

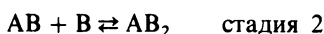
позволяет оценить ошибку эксперимента, что имеет немаловажное значение (см. далее). Совместное решение получаемых уравнений графическим путем имеет несколько преимуществ. Чтобы построить график [2], в уравнение (4.22) подставляют известные $[D]_0$, $[E]_0$ и A и рассчитывают значения K^{-1} по нескольким значениям ϵ_{DE} , близким к ожидаемому значению. На графике (рис. 4.6) получается линия $[D]_0[E]_0$. Затем повторяют эту операцию для других исходных концентраций, например $[D]_0'[E]_0'$ и $[D]_0''[E]_0''$. Пересечение любых двух линий представляет собой графическое представление совместного решения двух уравнений. Пересечение всех рассчитанных кривых должно происходить в точке, координаты которой K^{-1} и ϵ удовлетворяют всем экспериментальным данным. Наличие общей точки пересечения говорит о выполнении закона Бера, который был использован при выводе уравнения (4.22), поскольку эта точка указывает на одинаковое значение ϵ для всех концентраций. В результате погрешностей эксперимента обычно получают не точку, а треугольник. Наиболее точные значения K^{-1} и ϵ определяют затем по методу наименьших квадратов. В цитированных работах [6] и [7] описывается метод наименьших квадратов и процедура определения погрешностей эксперимента. Если описанный выше эксперимент не очень корректен, берется совокупность экспериментальных концентраций D и E , что приводит для зависимости K^{-1} от ϵ к ряду параллельных линий. Для определения наклонов этих линий берут частную производную от K^{-1} [уравнение (4.22)] по $\epsilon_{DE} - \epsilon_D$:

$$\frac{\partial K^{-1}}{\partial (\epsilon_{DE} - \epsilon_D)} = - \frac{A - A^0}{(\epsilon_{DE} - \epsilon_D)^2} + \frac{[D]_0[E]_0}{A - A^0} \quad (4.23)$$

Поскольку первый член обычно мал, из уравнения (4.23) мы видим, что, если экспериментальные условия выбраны таким образом, что $[D]_0$ или $[E]_0$ удваиваются каждый раз, когда удваиваются $[DE]$ или A , тогда графики зависимости K^{-1} от ϵ практически параллельны друг другу. Для таких экспериментальных данных $[6]$ величины K^{-1} и ϵ получают с помощью ЭВМ; таким образом, они хорошо скоррелированы и должны рассматриваться как неопределенные, для существенно зависимых совместных уравнений. Графики зависимости K^{-1} от ϵ были описаны посредством результатов, полученных с помощью анализа погрешности эксперимента методом наименьших квадратов; подробности читатель найдет в работе $[7]$.

Изложенный выше подход к расчету констант равновесия носит общий характер и применим в любом виде спектроскопии и к любым экспериментальным данным, в которых измеряемый параметр линейно связан с концентрацией [т.е. для которых существует аналог уравнению (4.20)]. Аналогичная процедура описана для калориметрических данных $[8]$ и для данных, полученных методом ЯМР $[7]$.

В литературе описано много попыток совместного решения уравнений для констант равновесия двух или более последовательных равновесий:



В этих уравнениях обычно неизвестны ϵ_{AB} , ϵ_{AB_2} и константы равновесия отдельных стадий K_1 и K_2 . В большинстве случаев, если даже публикуемые параметры хорошо согласуются с экспериментальными данными, система неопределенна. Тщательный анализ часто выявляет другие константы, заметно отличающиеся от публикуемых значений, также удовлетворяющих экспериментальным данным. Для решения задачи о последовательных равновесиях необходимо найти такие области спектра, в одной из которой преобладает поглощение вещества AB , а в другой — поглощение вещества AB_2 . Только при работе на обеих длинах волн можно строго определить все неизвестные. Для многих экспериментальных данных, полученных методами ЯМР, видимой и ультрафиолетовой спектроскопии и калориметрии, это невозможно, поскольку характеристики, связанные главным образом с индивидуальными частицами AB и AB_2 , нельзя наблюдать по отдельности. Подробно эта проблема рассмотрена в литературе $[4]$, несколько примеров приведены здесь.

4.7. ИЗОБЕСТИЧЕСКИЕ ТОЧКИ

Если два вещества при равных концентрациях имеют перекрывающиеся полосы поглощения, то существует длина волны, при которой молярные коэффициенты экстинкции этих частиц будут равны. Если суммарная концентрация двух соединений в растворе поддерживается постоянной, то при изменении отношения концентрации поглощение на этой длине волны меняться не будет. Например, рассмотрим реакцию $A + B \rightarrow$

→ АВ, в которой поглощают только А и АВ. Суммарная концентрация А и АВ остается постоянной все то время, пока начальная концентрация А поддерживается постоянной, хотя концентрация В и будет меняться. Поскольку оптическая плотность раствора выражается формулой

$$\text{оптическая плотность} = \epsilon_A [A] + \epsilon_{AB} [AB] \quad (4.24)$$

она будет постоянной, если $\epsilon_{AB} = \epsilon_A$ и если сумма $[A] + [AB]$ постоянна. Неизменная точка, наблюдаемая для таких систем, носит название *изобестической точки*. Наличие в системе одной или нескольких таких точек говорит о числе присутствующих соединений. Например, спектры, показанные на рис. 4.7, были получены при постоянной концентрации железа в системе:

кривая 1 2,1 моль LiCl на 1 моль $\text{Fe}(\text{DMA})_6(\text{ClO}_4)_3$

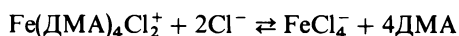
кривая 2 2,6 моль LiCl на 1 моль $\text{Fe}(\text{DMA})_6(\text{ClO}_4)_3$

кривая 3 3,1 моль LiCl на 1 моль $\text{Fe}(\text{DMA})_6(\text{ClO}_4)_3$

кривая 4 4,1 моль LiCl на 1 моль $\text{Fe}(\text{DMA})_6(\text{ClO}_4)_3$

где ДМА обозначает N,N-диметилацетамид. Точки А и В являются изобестическими; их наличие говорит о том, что поглощение в этом диапазоне, по существу, обусловлено двумя соединениями. Кривая 4 характеризует FeCl_4^- . При изучении растворов, содержащих меньшие концентрации хлорид-иона, было обнаружено существование частиц $\text{Fe}(\text{DMA})_4\text{Cl}_2^+$, которые характеризуются отношением Cl^- к Fe^{III} 2:1 и поглощают в указанных условиях. Изобестические точки указывают на то, что при отношениях Cl^- к Fe^{III} от 2:1 до 4:1 в системе присутствуют частицы $\text{Fe}(\text{DMA})_4\text{Cl}_2^+$ и FeCl_4^- . Соединение $\text{FeCl}_3 \cdot \text{DMA}$ при общей концентрации $\text{Fe}^{\text{III}} 2 \cdot 10^{-4}$ М в этой системе в заметных концентрациях, вероятно, не существует. Кривая 4 спектра не проходит через изобестические точки. Небольшие отклонения (например, кривая 4 в точке А) могут быть обусловлены ошибками измерений, изменением свойств растворителя в различных растворах или наличием небольших концентраций третьей частицы, вероятно $\text{FeCl}_3 \cdot \text{DMA}$, присутствующей во всех системах, за исключением той, которую характеризует кривая 4.

Если в системе существуют $\text{FeCl}_3 \cdot \text{DMA}$ или другие частицы с молярными коэффициентами экстинкции, идентичными молярному коэффициенту экстинкции указанных ионов в изобестических точках, то вывод о наличии только двух доминирующих частиц может оказаться ошибочным. Однако если рассчитать константу равновесия реакции



из различных кривых при различных длинах волн, то совпадение значений исключит вероятность существования третьей частицы. Изобестическая точка в спектре может возникнуть и тогда, когда в растворе существует более двух частиц с различными молярными коэффициентами экстинкции, если используемое основание (или кислота) имеет два донорных (или

акцепторных) центра. Например, если ДМА координируется с кислотой А с образованием комплекса, связанного через кислород, и комплекса, в котором связь осуществляется через азот, смесь комплексов АN (связь по азоту), АО (связь по кислороду) и А дает изобестическую точку [10].

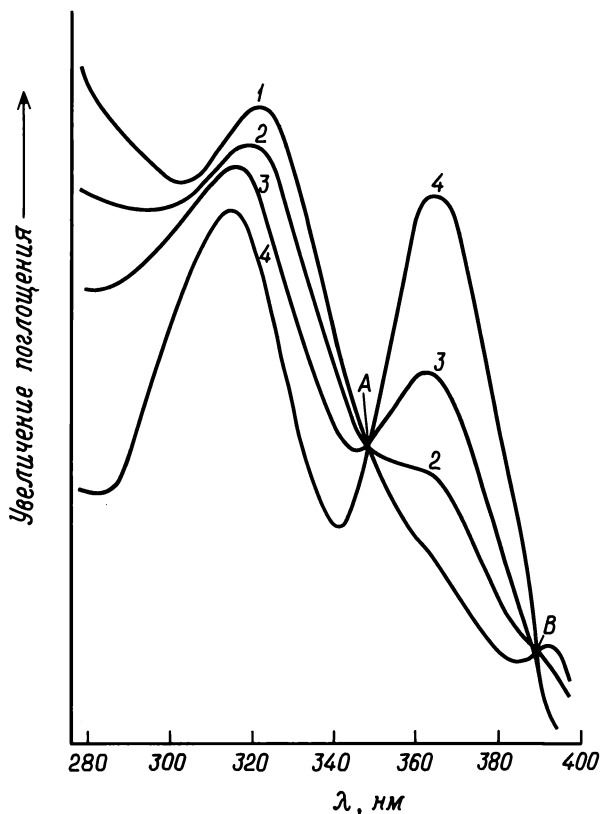


Рис. 4.7. Спектр $\text{Fe}(\text{DMA})_4\text{Cl}_2^+ - \text{LiCl}$ в N,N-диметилацетамиде.

Оптическая плотность для такой системы выражается уравнением

$$\text{оптическая плотность} = \varepsilon_A[A] + \varepsilon_{AO}[AO] + \varepsilon_{AN}[AN] \quad (4.25)$$

Выражения для константы равновесия имеют вид:

$$K_O = \frac{[AO]}{[A][B]} \quad \text{и} \quad K_N = \frac{[AN]}{[A][B]}$$

$$K_O + K_N = \frac{[AO] + [AN]}{[A][B]} = \frac{[AB]}{[A][B]} \quad (4.26)$$

где мы определяем $[AO] + [AN] = [AB]$. Доля комплекса, связанного через кислород X_{AO} , выражается как

$$X_{AO} = \frac{K_O}{K_O + K_N} = \frac{\frac{[AO]}{[A][B]}}{\frac{[AO]}{[A][B]} + \frac{[AN]}{[A][B]}} = \frac{[AO]}{[AB]} \quad (4.27)$$

Аналогичным образом определяют долю комплекса, связанного через азот:

$$X_{AN} = \frac{[AN]}{[AB]} \quad (4.28)$$

Теперь можно найти полную оптическую плотность:

$$\text{оптическая плотность} = \epsilon_A[A] + \epsilon_{AO}[AB]X_{AO} + \epsilon_{AN}[AB]X_{AN}$$

или

$$\begin{aligned} &\text{оптическая плотность} = \\ &= \epsilon_A[A] + (\epsilon_{AO}X_{AO} + \epsilon_{AN}X_{AN})[AB] = \epsilon_A[A] + \epsilon'[AB] \end{aligned} \quad (4.29)$$

Поскольку сумма $[A]$ и $[AB]$ является постоянной величиной, должна существовать точка перекрывания спектров, в которой $\epsilon = \epsilon'$. Изобестическая точка будет присутствовать в спектре, если поглощают даже три частицы. Это справедливо, поскольку

$$\frac{X_{AN}}{X_{AO}} = \frac{K_N}{K_O} = \text{константа}$$

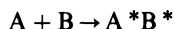
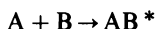
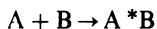
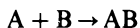
Мы взяли две поглощающие частицы, отношение концентраций которых постоянно и не зависит от меняющегося параметра, и затем преобразовали их с помощью уравнения (4.29) по существу в одну поглощающую частицу. Справедлив и более общий вывод: $2 + N$ поглощающих частиц дают изобестическую точку в спектре, если существует N независимых уравнений типа

$$\frac{[Y]}{[Z]} = k \quad (4.30)$$

где Y и Z — поглощающие частицы, а величина k не зависит от меняющегося параметра.

В качестве примера использования этого критерия рассмотрим кислоту, которая образует с основанием два изомерных аддукта AB и BA^* [например, $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ дает базальный и апикальный аддукты]. Допустим, что эта кислота образует с основанием аддукт в виде двух изомеров AB и AB^* (таким основанием может быть, например, N -метилимидазол, присоединяющийся по атомам азота амино- и иминогруппы). В этом случае могут

существовать пять поглощающих частиц (A , AB , A^*B , AB^* ; A^*B^*):



и поэтому нужны три константы равновесия:

$$K_1 = \frac{[AB]}{[A][B]}, \quad K_2 = \frac{[A^*B]}{[A][B]}, \quad K_3 = \frac{[AB^*]}{[A][B]} \quad \text{и} \quad K_4 = \frac{[A^*B^*]}{[A][B]}$$

Теперь мы имеем три независимых отношения, никак не связанных с $[B]$:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[AB]}{[A^*B]}, \quad \frac{K_2}{K_3} = \frac{[A^*B]}{[AB^*]}, \quad \frac{K_3}{K_4} = \frac{[AB^*]}{[A^*B^*]}$$

Таким образом, если $[A]_0$ поддерживается постоянной, а $[B]_0$ меняется, следует ожидать появления в спектре изобестической точки. Любое другое отношение констант равновесия, например K_1/K_3 , не является независимым от записанных выше соотношений. Представленное здесь общее правило применимо к большому числу систем, однако механическое его использование не должно подменять понимание рассматриваемой системы.

4.8. МЕТОД ЖОБА ДЛЯ ИЗОМОЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ

Часто можно определить стехиометрию комплексов, образующихся между A и B , изучая спектры серии растворов этих соединений при вариации в широком диапазоне мольного отношения A к B , но при постоянном суммарном количестве молей $A + B$. На оси ординат откладывают оптическую плотность при длине волны, на которой происходит максимальное изменение мольного отношения, а на оси абсцисс — мольное отношение A к B . График имеет по крайней мере один экстремум, обычно максимум. В простых случаях максимум соответствует мольному отношению, представляющему стехиометрию комплекса [11—13].

4.9. ИДЕНТИФИКАЦИЯ

Этот метод используется для идентификации неизвестных соединений, которые на самом деле по предположению исследователя уже описаны. Спектры сравниваются по ϵ , длинам волн максимумов поглощения и формам линий.

Помимо этого прямого сравнения следует учитывать и то, что некоторые функциональные группы имеют характеристическое поглощение в различных областях спектра. Например, карбонильная группа в инфра-

красном и ультрафиолетовом спектрах поглощает при определенных длинах волн. Исходя из поглощения этой группы, можно определить ее присутствие в неизвестном соединении. Часто можно даже сказать, есть ли карбонильная группа в сопряженной системе или ее нет. Такие подробности будут рассматриваться в разделах, посвященных отдельным спектральным методам.

Спектроскопический метод представляет собой удобный способ определения примесей в веществе. Например, присутствие в системе воды легко определить по характеристическим полосам поглощения в инфракрасном спектре. Продукт реакции можно также исследовать на присутствие в нем исходного соединения, если последнее имеет функциональную группу с характеристическим поглощением, исчезающим в ходе реакции. Спектральный метод быстрее и дешевле, чем элементный анализ. Присутствие небольших количеств примесей можно легко определить, если их молярные коэффициенты экстинкции достаточно велики.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Johnson E.F., Drago R.S., J. Amer. Chem. Soc., **95**, 1391 (1973) и ссылки в этой работе.
2. Rose N.J., Drago R.S., J. Amer. Chem. Soc., **81**, 6138 (1959).
3. Epley T.D., Drago R.S., J. Amer. Chem. Soc., **91**, 2883 (1969) и ссылки в этой работе.
4. Maier T.O., Drago R.S., Inorg. Chem., **11**, 1861 (1972).
5. Lingane P.J., Hugus Z.Z., Jr., Inorg. Chem., **9**, 757 (1970).
6. Guidry R.M., Drago R.S., J. Amer. Chem. Soc., **95**, 6645 (1973).
7. Slejko F.L., Drago R.S., Brown D.G., J. Amer. Chem. Soc., **94**, 9210 (1972).
8. Bolles T.F., Drago R.S., J. Amer. Chem. Soc., **87**, 5015 (1965).
9. Carlson R.L., Purcell K.F., Drago R.S., Inorg. Chem., **4**, 15 (1965).
10. Mayer R.G., Drago R.S., Inorg. Chem., **15**, 2010 (1976).
11. Likussar W., Boltz D.F., Anal. Chem., **43**, 1265 (1971).
12. Jones M.M., Innes K.K., J. Phys. Chem., **62**, 1005 (1958).
13. Asmus E., Z. Anal. Chem., **183**, 321, 401 (1961).

Упражнения

1. Укажите спектральный диапазон, в котором ожидается поглощение излучения, и длину волны излучения для приведенного ниже ряда энергий молекулярных переходов.

- a. 0,001 ккал,
- b. 100 ккал,
- c. 30 ккал.

2. Пересчитайте единицы длины волны в п. 1 в волновые числа (см^{-1}).

3. Пересчитайте следующие волновые числа в мкм и Å:

- a. 3600 см^{-1} ,
- b. 1200 см^{-1} .

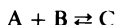
4. Пересчитайте 800 нм в см^{-1} .

5. Величина ϵ для соединения X составляет 9000 л/(моль·см). Оптическая плотность десятимолярного раствора этого соединения в воде, измеренная в односантиметровой ячейке, равна 0,542. Известно, что X реагирует по уравнению



Поглощение X подчиняется закону Бера, а Y и Z в области, где поглощает X , не поглощают. Найдите константу равновесия этой реакции.

6. Для равновесия



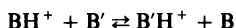
предполагают, что в данной области поглощает только C (ϵ_C неизвестен). Выведите уравнение, аналогичное уравнению (4.22).

7. а. Используйте уравнения (4.14) и (4.15) и значения $A_1 = 0,3$, $A_2 = 0,7$, $\epsilon_{B\lambda_1} = 5$, $\epsilon_{B\lambda_2} = 12$, $\epsilon_{C\lambda_1} = 13$ и $\epsilon_{C\lambda_2} = 2$ для построения графика, аналогичного представленному на рис. 4.6, чтобы проиллюстрировать графическое решение двух совместных уравнений.

б. Постройте тот же самый график для $A_1 = 0,3$, $A_2 = 0,7$, $\epsilon_{B\lambda_1} = 5$, $\epsilon_{B\lambda_2} = 12$, $\epsilon_{C\lambda_1} = 3$ и $\epsilon_{C\lambda_2} = 5$. Сравните ошибки двух результатов, полагая, что погрешность в величинах A и ϵ составляет 2—3%.

в. Уравнение (4.22) в чем-то аналогично уравнениям, упоминаемым в пп. «а» и «б», поскольку первый член в условиях спектральных измерений обычно мал. Часто исследователи работают в диапазоне концентраций, в котором, сохраняя $[D]_0$ постоянной и удваивая $[E]_0$, они вдвое увеличивают концентрацию образующегося комплекса, т. е. удваивают $A - A^0$. Каков будет вид этих двух линий на графике зависимости K^{-1} от ϵ ?

8. Происходит быстрый обмен протона между B и B' :



Разность частот между линиями H^+ в BH^+ и $B'H^+$ в спектре ЯМР составляет 100 Гц (циклы в секунду).

а. Какой должна быть скорость обмена, чтобы две линии слились в одну?

б. Большей или меньшей должна быть скорость, чтобы наблюдались две раздельные линии, которые уширились бы за счет обменного процесса?

в. Какова должна быть максимальная скорость обмена, чтобы он не оказывал влияния на спектр ЯМР?

9. Система $A + B \rightleftharpoons C + D$ исследуется спектрально. Частицы A , C и D имеют перекрывающиеся полосы поглощения. Поскольку поглощающих частиц больше двух, можно ли ожидать появления изобестической точки, если даже все частицы вовлечены только в одно равновесие? Обоснуйте свой ответ.

5. ЭЛЕКТРОННАЯ АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

ВВЕДЕНИЕ

5.1. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УРОВНИ ДВУХАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ

Прежде чем перейти к обсуждению электронной абсорбционной спектроскопии, следует усвоить информацию, которую дает кривая потенциальной энергии двухатомной молекулы (рис. 5.1). На рис. 5.1 представлен график зависимости полной энергии системы E от расстояния между ядрами r , являющийся одним из многих возможных видов функции потенциальной энергии и называемый кривой Морзе. Аналитическое выражение для этой кривой имеет вид

$$V = D \{1 - \exp [- v_0 (2\pi^2 \mu D)^{1/2} (r - r_e)]\}^2$$

Все члены, входящие в это уравнение, определены на рис. 5.1, за исключением приведенной массы $\mu (m_1 m_2)/(m_1 + m_2)$.

При изменении длины связи в данном колебательном состоянии, например вдоль $A - B$ на уровне v_2 , молекула остается на постоянном колебательном энергетическом уровне. В точках A и B мы имеем соответственно минимальную и максимальную величины длины связи для этого колебательного уровня. В этих точках атомы меняют направления движения, поэтому колебательная кинетическая энергия равна нулю и полной колебательной энергией системы является потенциальная. При равновесном расстоянии между ядрами r_e колебательная кинетическая энергия максимальна, а колебательная потенциальная энергия равна нулю. Каждая горизонтальная линия соответствует своему колебательному энергетическому состоянию. Основное состояние обозначено как v_0 , а возбужденные состояния — как v_1 , v_2 и т. д. В конечном итоге, если колебания могут поглотить достаточно энергии, молекула возбуждается до континуума и диссоциирует. Для большинства соединений почти все молекулы при комнатной температуре находятся на уровне v_0 , поскольку разность между энергетическими уровнями $v_1 - v_0$ обычно намного превышает kT (тепловую энергию), которая при 300 К имеет величину 200 см^{-1} . (Вспомните уравнение Больцмана.)

Каждое возбужденное электронное состояние включает также ряд колебательных энергетических уровней и может быть представлено кривой потенциальной энергии. Основное электронное состояние и одно из многих возбужденных электронных состояний для типичной двухатомной молекулы изображены на рис. 5.2. Каждый колебательный уровень v_n описы-

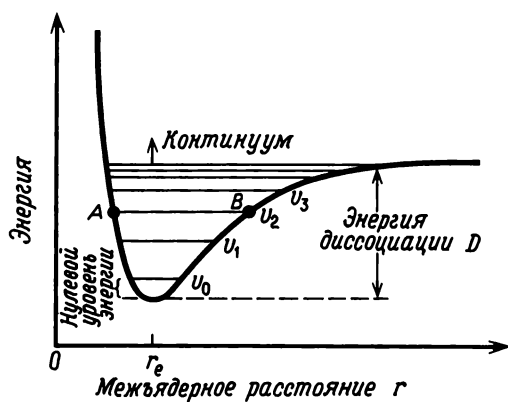


Рис. 5.1. Энергетическая кривая Морзе для двухатомной молекулы.

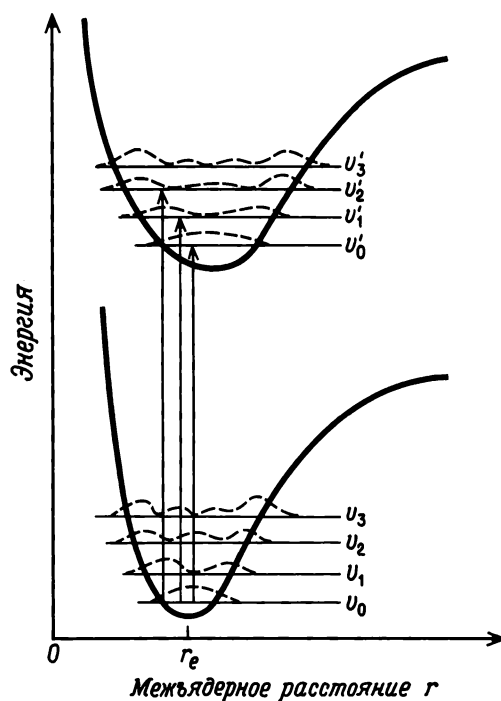


Рис. 5.2. Кривые Морзе для основного и возбужденного состояний двухатомной молекулы; штриховыми линиями показаны вероятностные колебательные функции ψ_{vib}^2 .

вается своей колебательной волновой функцией, ψ_{vib} . Для простоты показаны только четыре энергетических уровня. Квадрат волновой функции дает вероятностное распределение; в данном случае ψ_{vib}^2 указывает вероятные межъядерные расстояния для отдельного колебательного состояния. На рис. 5.2 функция ψ_{vib}^2 показана для различных уровней штриховыми линиями, которые не связаны с осью энергии. Чем выше проходит линия, тем более вероятно соответствующее ей межъядерное расстояние. Наиболее вероятным расстоянием между ядрами молекулы в основном состоянии является r_e , хотя имеются и два наиболее вероятных межъядерных расстояния, соответствующих двум максимумам на следующем энергетическом колебательном уровне основного электронного состояния, три на третьем и т. д. Вероятность того, что молекула имеет на возбужденных колебательных уровнях основного и возбужденного электронных состояний межъядерное расстояние, соответствующее концам потенциальной функции, высока.

5.2. СВЯЗЬ КРИВЫХ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ С ЭЛЕКТРОННЫМИ СПЕКТРАМИ

Для понимания электронной абсорбционной спектроскопии необходимо рассмотреть три дополнительных положения.

1) За то очень короткое время, которое необходимо для электронного перехода (порядка 10^{-15} с), атомы в молекуле не успевают заметно изменить свои положения. Это утверждение носит название *принципа Франка—Кондона* *. Поскольку электронный переход очень быстр, молекула в возбужденном состоянии будет иметь ту же самую молекулярную конфигурацию и колебательную кинетическую энергию, как и в момент поглощения фотона в основном состоянии. В результате все электронные переходы на кривой потенциальной энергии Морзе можно обозначить вертикальными линиями, связывающими основное и возбужденные состояния (стрелки на рис. 5.2), т. е. во время перехода расстояния между ядрами не меняются.

2) Общего правила отбора, которое налагало бы ограничения на изменения в колебательном состоянии, сопровождающие электронный переход, не существует. Часто переходы происходят с основного колебательного уровня основного электронного состояния на многочисленные колебательные уровни данного возбужденного электронного состояния. Такие переходы могут дать колебательную тонкую структуру основной полосы электронного перехода.

Три перехода, показанные стрелками на рис. 5.2, могут привести к трем линиям. Поскольку почти все молекулы находятся на основном колебательном уровне, почти все переходы, которые приводят к появлению по-

* Этот принцип был вначале предложен Франком, а квантовомеханическую интерпретацию осуществил Кондон, распространивший его на широкий класс систем.

лосы в спектре поглощения, происходят с уровня v_0^* . Переходы с этого основного уровня (v_0) на v'_0 , v'_1 или v'_2 обозначают как переходы $0 \rightarrow 0$, $0 \rightarrow 1$ или $0 \rightarrow 2$ соответственно. Можно показать [1], что относительная интенсивность различных колебательных подполос зависит от колебательной волновой функции для различных уровней. Переход выгоден, если вероятности нахождения молекулы и в основном, и в возбужденном состояниях для одного и того же расстояния между ядрами велики. На рис. 5.2 стрелками показаны три таких перехода. Спектр, представленный на рис. 5.3,

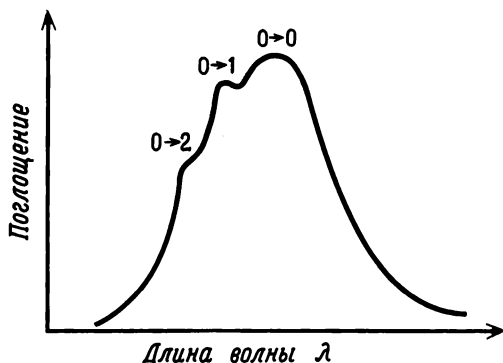


Рис. 5.3. Спектр, соответствующий кривым потенциальной энергии, приведенным на рис. 5.2.

характеризует вещество в растворе, подвергшееся трем переходам, указанным на рис. 5.2. Переход $0 \rightarrow 0$ является переходом низшей энергии с самой длинноволновой полосой. Разница в длинах волн, которые характеризуют эти полосы, представляет собой разность энергий колебательных уровней возбужденного состояния молекулы. Тонкая структура дает много информации относительно структуры и конфигурации возбужденного состояния молекулы.

Часто приходится иметь дело с переходами со связывающих на разрыхляющие молекулярные орбитали. В этом случае кривая потенциальной энергии основного состояния будет значительно отличаться от кривой возбужденного состояния, поскольку в возбужденном состоянии связывающая электронная плотность мала. В результате для возбужденного состояния равновесное межъядерное расстояние будет больше, а кривая потенциальной энергии шире. Ввиду смещения кривой потенциальной энергии возбужденного состояния переход $0 \rightarrow 0$ и переходы на другие

* В газовой фазе заселены различные вращательные уровни основного колебательного состояния, и происходят переходы на различные вращательные уровни возбужденного состояния, что приводит к появлению в спектре тонкой структуры. Тонкая структура отсутствует в растворе, поскольку до того, как завершится процесс вращения, молекулы растворенного вещества сталкиваются с молекулами растворителя. Вращательная тонкая структура рассматриваться не будет.

низколежащие колебательные уровни могут не наблюдаться. Более вероятными становятся переходы на лежащие выше колебательные энергетические уровни. Это можно наглядно представить путем уширения и смещения возбужденного состояния, изображенного на рис. 5.2.

3) Существует и дополнительное *требование по симметрии*, которым ранее мы для простоты пренебрегали. Предполагалось, что это требование, налагаемое на симметрию, для рассматриваемых переходов выполняется. Оно будет обсуждаться в разделе, посвященном правилам отбора.

Проведенное выше обсуждение касалось двухатомной молекулы, но основные его положения применимы и к многоатомным молекулам. Часто функциональную группу многоатомной молекулы можно рассматривать как двухатомную молекулу (например, $C=O$ в кетоне или альдегиде). В функциональной группе электронный переход может происходить между орбиталями, которые аппроксимируются комбинацией атомных орбиталей двух атомов, как в двухатомной молекуле. Истинные энергии результирующих молекулярных орбиталей функциональной группы будут, естественно, подвержены влиянию электронных и стерических факторов, а также эффектов сопряжения, обусловленных другими атомами. Качественно эту ситуацию можно понять с помощью кривых потенциальной энергии, аналогичных кривым для двухатомной молекулы. В более сложных случаях, в которых переход затрагивает несколько атомов молекулы (т. е. в случае делокализованной системы), для представления кривых потенциальной энергии необходима поверхность многих измерений.

Энергии, необходимые для электронных переходов, обычно соответствуют дальнему ультрафиолетовому, ультрафиолетовому, видимому и ближнему инфракрасному диапазонам спектра в зависимости от энергий молекулярных орбиталей в молекуле. Для молекул, содержащих только прочные σ -связи (например, CH_4 и H_2O), для переходов требуется энергия дальнего ультрафиолетового диапазона, а также специальные приборы для регистрации этих переходов. Фактически при выборе подходящих прозрачных растворителей для изучения УФ-спектров растворенных в них соединений такие переходы определяют границу использования растворителя. С другой стороны, в молекулах красителей, используемых в текстильной промышленности, имеются сопряженные π -системы, и для них характерны электронные переходы в видимой области спектра. Стандартные приборы охватывают диапазон от 50 000 до 5000 см^{-1} . Этот спектральный диапазон подразделяют на следующие:

Ультрафиолетовый	$50\,000 - 26\,300\text{ см}^{-1}$ ($2000 - 3800\text{ Å}$)
Видимый	$26\,300 - 12\,800\text{ см}^{-1}$ ($3800 - 7800\text{ Å}$)
Ближний инфракрасный	$12\,800 - 5000\text{ см}^{-1}$ ($7800 - 20\,000\text{ Å}$)

5.3. НОМЕНКЛАТУРА

В нашем предыдущем обсуждении мы имели дело только с переходами электрона с данного основного на данное возбужденное состояние. В реальной молекуле электроны находятся на орбиталях различных видов (σ -связывающих, несвязывающих, π -связывающих), имеющих разные

энергии основного состояния. Электроны с этих орбиталей могут быть возбуждены до молекулярных орбиталей большей энергии, что приводит ко многим возможным возбужденным состояниям. Таким образом, в молекуле происходят многие переходы с основного состояния на различные возбужденные состояния (каждое из которых может быть описано своей кривой потенциальной энергии).

Каждый из электронных переходов имеет свое обозначение [2, 3]. Простая система обозначений, введенная Каша [2], показана на примере молекулярных орбиталей карбонильной группы формальдегида. Последовательность молекулярных орбиталей, на которых находятся валентные электроны молекулы, имеет вид

$$\sigma^2 \quad \pi^2 \quad n_a^2 \quad n_b^2 \quad (\pi^*)^0 \quad (\sigma^*)^0$$

Орбитали n_a и n_b представляют собой несвязывающие молекулярные орбитали, на которых находится неподеленная пара электронов кислорода.



Рис. 5.4. Относительные энергии молекулярных орбиталей карбонильной группы H_2CO .

Соображения симметрии не требуют, чтобы орбитали неподеленной пары были вырожденными, так как в C_{2v} нет дважды вырожденных неприводимых представлений. Они также не являются случайно вырожденными, но отличаются по энергии. Относительные энергии орбиталей показаны на рис. 5.4. Порядок чередования указанных орбиталей можно часто установить из теоретических соображений или путем изучения спектров аналогичных соединений. Для иллюстрации такой классификации выбраны некоторые переходы, показанные стрелками на рис. 5.4. Переходы (1), (2), (3) и (4) называются переходами $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ и $\sigma \rightarrow \sigma^*$ соответственно. Переход $n \rightarrow \pi^*$, характеризующийся низшей энергией и наибольшей длиной волны, свойствен формальдегиду и большинству карбонильных соединений.

Возбуждение электрона может происходить с изменением или без изменения его спина. Если электронный спин молекулы, не содержащей неспаренных электронов, не меняется, и возбужденное, и основное состояния имеют мультиплетность, равную единице. Такие состояния называются синглетами. Мультиплетность выражается в виде удвоенной суммы спинов m_s плюс единица: $2S + 1 = 2\sum m_s + 1$. Если при переходе спин электрона изменился, то возбужденное состояние содержит два неспаренных электрона с идентичными магнитными спиновыми квантовыми числами, имеет мультиплетность 3 и называется триплетным состоянием.

В описанной нами простой классификации электронных переходов есть недостатки. Предполагалось, что эти переходы включают простой перенос электрона с уровня основного состояния на вакантный уровень возбужденного состояния волновой функции основного состояния. Для многих случаев такое допущение является достаточно строгим. Но на

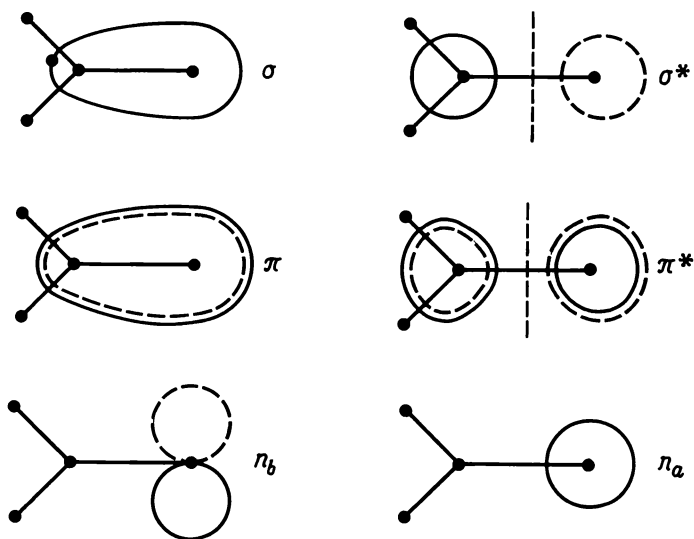


Рис. 5.5. Формы молекулярных орбиталей формальдегида.

самом деле эти переходы происходят между состояниями, и возбужденное состояние возникает не просто из перемещения электрона на вакантную молекулярную орбиталь основного состояния. Помимо всего прочего, возбужденное состояние отличается по межэлектронному отталкиванию от системы, которая характеризуется простым возбуждением электрона на вакантную орбиталь основного состояния. В большинстве молекул проблему усложняют различные типы электрон-электронного взаимодействия в возбужденном состоянии. Помимо воздействия на энергию они приводят к значительно большему числу переходов, чем предсказывает простая картина перемещения электрона, поскольку уровни, которые в ином случае должны быть вырождены, расщепляются за счет электронных взаимодействий. Эта проблема имеет особое значение в комплексах ионов переходных металлов. Мы вернемся к более детальному обсуждению данной проблемы в разделе, посвященном конфигурационному взаимодействию.

В более точной [4] системе классификации для описания переходов используются симметрия, конфигурация и мультиплетность состояний. Кратко опишем эту систему опять же на примере формальдегида. На рис. 5.5 качественно показаны контуры молекулярных орбиталей. Сплош-

ная линия обрисовывает положительную лопасть, а штриховая линия — отрицательную. Большие величины лопастей π и π^* указывают на то, что эти лопасти находятся над плоскостью бумаги, а меньшие размеры лопастей указывают на то, что они расположены под плоскостью бумаги; на самом деле размеры этих лопастей одинаковы. Для классификации рассматриваемых орбиталей прежде всего необходимо определить полную симметрию молекулы, которая в данном случае относится к точечной группе C_{2v} . Далее надо обратиться к таблице характеров группы C_{2v} . Таблицы характеров для некоторых распространенных точечных групп представлены в приложении I, а таблица характеров группы C_{2v} — в табл. 5.1. Плоскость yz выбрана таким образом, чтобы она содержала

Таблица 5.1

Таблица характеров точечной группы C_{2v} ^a

	E	C_2	$\sigma_{v(xz)}$	$\sigma'_{v(yz)}$	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	-1	R_x
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x

^a Ось x перпендикулярна плоскости молекулы.

четыре атома формальдегида. Операции симметрии E , C_2 , $\sigma_{v(xz)}$ и $\sigma'_{v(yz)}$, осуществленные над π -орбиталью, приводят к характерам $+1$, -1 , $+1$ и -1 . Этот ряд характеров соответствует в таблице неприводимому представлению B_1 . В таком случае говорят, что орбиталь принадлежит к типу симметрии b_1 (или преобразуется как этот тип). Строчной буквой обозначают орбитали, а заглавной — симметрии всего основного или возбужденного состояния. Аналогично если подвергнуть упомянутым выше операциям симметрии орбитали n_s , n_p , π^* , σ и σ^* формальдегида, то можно показать, что эти орбитали принадлежат к неприводимым представлениям a_1 , b_2 , b_1 , a_1 и a_1 соответственно. Две орбитали n можно рассматривать как орбитали s и p , (p_z используется для σ -связи, а p_x — для π -связи). В результате эти орбитали лежат в плоскости yz и обладают симметриями a_1 и b_2 . (При σ -связывании s -орбиталь a_1 может смешиваться с p_z -орбиталью.) Различие в характере s -орбитали приводит к тому, что энергии a_1 и b_2 неподеленных пар отличаются. МО-расчеты согласуются с этими соображениями. Как упоминалось в гл. 2, символы a и b говорят об однократной вырожденности. Представление a не меняет знак при вращении вокруг оси n -го порядка, но b его меняет.

Тип симметрии состояния является произведением типов симметрии каждой орбитали, на которой находится неспаренный электрон. В состоянии, возникающем при переходе $n \rightarrow \pi^*$ в формальдегиде, по одному неспаренному электрону находится на орбитали n симметрии b_2 и орбитали

π^* симметрии b_1 . Прямое произведение имеет вид

$$b_1 \times b_2 = \frac{E}{(1)(1)} \frac{C_2}{(-1)(-1)} \frac{\sigma_{v(xz)}}{(1)(-1)} \frac{\sigma'_{v(yz)}}{(-1)(+1)}$$

результат = +1 +1 -1 -1 = A_2

Результирующим неприводимым представлением является A_2^* . Таким образом, возбужденное состояние, получающееся при этом переходе, обозначают как A_2 , а переход — как $A_1 \rightarrow A_2$. По соглашению, первым записывают высокэнергетическое состояние, поэтому переход обозначают как $A_2 \leftarrow A_1$. Обычно также указывают мультиплетность спина, поэтому полное обозначение имеет вид ${}^1A_2 \leftarrow {}^1A_1$. Основным состоянием является A_1 , поскольку в нем на каждой орбитали находится по паре электронов. Как правило, указывают и орбитали, между которыми происходит переход, и тогда обозначение приобретает вид ${}^1A_2(n, \pi^*) \leftarrow {}^1A_1$. При необходимости в обозначении типа симметрии состояния используется буква Г.

Вместо того чтобы изображать орбитали формальдегида символически, как на рис. 5.5, мы можем воспользоваться просто волновыми функциями. Симметрии орбиталей можно определить из ψ , если понять стоящую за волновой функцией физическую картину. Следующие функции описывают орбитали π и π^* :

$$\psi_\pi = a\varphi_{p^o} + b\varphi_{p^r}$$

$$\psi_{\pi^*} = b'\varphi_{p^o} - a'\varphi_{p^r}$$

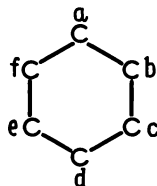
где φ_{p^o} и φ_{p^r} — волновые функции орбиталей атомарного кислорода и p -орбиталей углерода соответственно. Атомные орбитали комбинируют математическим путем для получения π - и π^* -орбиталей. Поскольку кислород — более электроотрицательный атом (т. е. $a > b$), становится понятным, почему обычно утверждают, что при переходе $\pi \rightarrow \pi^*$ электрон переносится с кислорода на углерод. Мы еще вернемся к обсуждению экспериментального спектра формальдегида.

Некоторые из молекулярных орбиталей бензола описаны математически и изображены графически на рис. 5.6. Заметим, что различие в знаке между соседними атомными орбиталями волновой функции говорит о наличии узла (точки с нулевой вероятностью) в молекулярной орбитали. Используя таблицу характеров точечной группы D_{6h} , можно показать, что симметриями $\psi_1, \psi_2 + \psi_3, \psi_4 + \psi_5$ и ψ_6 являются соответственно a_{2u}, e_{1g}, e_{2u} и b_{2g} .

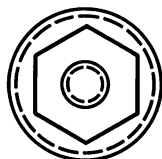
Помимо тех соглашений, которые приняты для обозначения основного и возбужденных состояний, мы опишем дополнительное условие,

* Реальная процедура определения симметрии состояния включает перемножение симметрий орбиталей всех электронов карбонильной группы. Однако все заполненные орбитали содержат два электрона, для которых произведением может быть только A_1 . Таким образом, спаренные электроны не влияют на симметрию возбужденного состояния.

Порядок нумерации АО

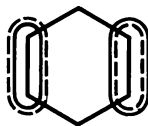
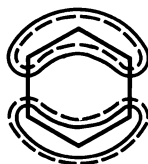


$$a_{2u} \quad \psi_1 = 1/\sqrt{6} (\varphi_a + \varphi_b + \varphi_c + \varphi_d + \varphi_e + \varphi_f)$$



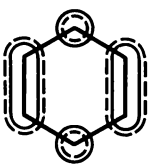
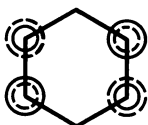
Без узлов

$$e_{1g} \left\{ \begin{array}{l} \psi_2 = 1/\sqrt{12} (2\varphi_a + \varphi_b - \varphi_c - 2\varphi_d - \varphi_e + \varphi_f) \\ \psi_3 = 1/2 (\varphi_b + \varphi_c - \varphi_e - \varphi_f) \end{array} \right.$$



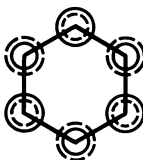
Вырожденный набор с одним узлом

$$e_{2u} \left\{ \begin{array}{l} \psi_4 = 1/2 (\varphi_b - \varphi_c + \varphi_e - \varphi_f) \\ \psi_5 = 1/\sqrt{12} (2\varphi_a - \varphi_b - \varphi_e + 2\varphi_d - \varphi_e - \varphi_f) \end{array} \right.$$



Вырожденный набор с двумя узлами

$$b_{2g} \quad \psi_6 = 1/\sqrt{6} (\varphi_a - \varphi_b + \varphi_c - \varphi_d + \varphi_e - \varphi_f)$$



Три узла

Рис. 5.6. Формы молекулярных орбиталей бензола.

применяемое при описании состояний двухатомных молекул. В последнем случае электронное состояние характеризуется еще и суммой вкладов отдельных атомов в полный орбитальный угловой момент. Если все электроны спарены, эта сумма равна нулю. Вклады подсчитываются следующим образом: нуль для одного неспаренного электрона на σ -орбитали, единица для одного электрона на π -орбитали и два для одного электрона на δ -орбитали. Если электронов больше одного, тогда берется $|\sum m_l|$. Если результат суммирования равен нулю, состояние описывается символом Σ , если единице, то символом Π и если сумма равна двум, то состояние суть Δ . Мультиплетность обозначают верхним индексом, например основное состояние NO суть ${}^2\Pi$. Следующий за символом плюс или минус говорит соответственно о симметрии или антисимметрии молекулярной орбитали относительно плоскости, пересекающей ось молекулы.

ОТНЕСЕНИЕ ПЕРЕХОДОВ

Если привязать энергии электронных переходов к энергиям молекулярных орбиталей основного состояния, отнесение переходов к наблюдаемым спектральным линиям должно быть несложным делом. В формальдегиде (рис. 5.4) энергия перехода $n \rightarrow \pi^*$ должна быть ниже энергии перехода $\pi \rightarrow \pi^*$. Помимо различных электрон-электронных отталкиваний в различных состояниях картину усложняют два других эффекта, влияющих на энергию и вырождение различных возбужденных состояний. Эти эффекты носят названия *спин-орбитального взаимодействия* и *смешивания более высоколежащих состояний*.

5.4. СПИН-ОРБИТАЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Электронный спиновый магнитный момент (обозначаемый квантовым числом $m_s = \pm 1/2$) взаимодействует с магнитным моментом, возникающим при орбитальном движении электрона. Для того чтобы понять сущность этого эффекта, рассмотрим ядро, предполагая, что оно движется вокруг электрона (это эквивалентно переходу к геоцентрической модели Солнечной системы). Мы рассматриваем движение, поскольку нас интересуют эффекты, сказывающиеся на электроны. Заряженное ядро вращается вокруг электрона, что эквивалентно по действию тому, как если бы электрон находился в центре катушки с проволокой, проводящей ток. Как движущийся заряд в соленоиде создает в центре катушки магнитное поле, так и описанное выше орбитальное движение приводит к возникновению магнитного поля в месте расположения электрона. Это магнитное поле может взаимодействовать со спиновым магнитным моментом электрона и приводить к спин-орбитальному взаимодействию. Вектор орбитального момента может совпадать по направлению со спином, а может иметь противоположное направление, что дает два различных энергетических состояния. Дважды вырожденное энергетическое состояние электрона (ранее обозначенное

спиновым квантовым числом $\pm 1/2$) расщепляется, приводя к двум уровням, один из которых имеет более низкую энергию, а другой более высокую. Такое взаимодействие возможно всякий раз, когда электрон способен занимать ряд вырожденных орбиталей, позволяющих ему обращаться вокруг ядра. Например, если электрон может занимать d_{yz} - и d_{xz} -орбитали иона металла, он может обращаться вокруг ядра относительно оси z . (Более полно этот вопрос рассмотрен в гл. 11.)

5.5. КОНФИГУРАЦИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Как упоминалось ранее, электронные переходы происходят не между вакантными молекулярными орбиталями конфигурации основного состояния, а между состояниями. Энергии этих состояний отличаются от энергий конфигураций, полученных путем перемещения электронов на вакантные орбитали основного состояния, поскольку электрон-электронные отталкивания в возбужденном состоянии отличаются от таких же взаимодействий в упрощенном «орбитальном описании терминами основного состояния» возбужденного состояния. Причина дальнейшего усложнения — в конфигурационном взаимодействии. Можно попытаться рассмотреть различные электрон-электронные отталкивания в возбужденном состоянии, проводя расчеты молекулярных орбиталей для молекулы, имеющей геометрию основного состояния, но распределение электронов возбужденного состояния. Эта операция не должна давать корректную энергию состояния, поскольку такая конфигурация может смешиваться со всеми другими конфигурациями молекулы той же самой симметрии за счет конфигурационного взаимодействия.

Это смешивание аналогично в математическом смысле (хотя имеет и значительно меньшую величину) взаимодействию двух атомов водорода при образовании молекулы H_2 . Таким образом, чтобы рассчитать смешение двух состояний B_1 , B'_{1a} и B'_{1b} , мы можем записать секулярный детерминант в виде

$$\begin{vmatrix} E_1^0 - E & H_{12} \\ H_{12} & E_2^0 - E \end{vmatrix} = 0$$

где H_{12} — с трудом поддающийся решению интеграл $\int \psi(B_{1a}) \hat{H} \psi(B_{1b}) d\tau$, величина которого зависит от межэлектронного отталкивания в различных состояниях. Чем ближе по энергии исходные состояния E_1^0 и E_2^0 , тем в большей степени происходит их смешивание. Решение секулярного детерминанта дает нам две новые величины энергии после смешивания:

$$E_1 = \frac{1}{2} \{ E_1^0 + E_2^0 + [(E_1^0)^2 + (E_2^0)^2 - 2E_1^0 E_2^0 + 4H_{12}^2]^{1/2} \}$$

$$E_2 = \frac{1}{2} \{ E_1^0 + E_2^0 - [(E_1^0)^2 + (E_2^0)^2 - 2E_1^0 E_2^0 + 4H_{12}^2]^{1/2} \}$$

Энергии начальных (B'_{1a} , B'_{1b}) и конечных (B_{1a} , B_{1b}) состояний наряду с новыми волновыми функциями, описывающими конечное состояние, показаны на рис. 5.7. Волновая функция представляет собой линейную

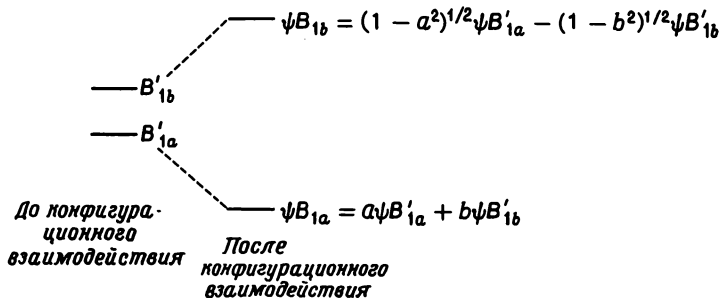


Рис. 5.7. Энергетические уровни до и после конфигурационного взаимодействия.

комбинацию двух исходных молекулярных орбиталей. Такого вида взаимодействия могут происходить со всеми молекулярными орбиталями молекулы симметрии B_1 , осложняя задачу даже в большей степени, чем это показано на рис. 5.7.

5.6. КРИТЕРИИ, ПОМОГАЮЩИЕ ОТНЕСЕНИЮ ЛИНИЙ

Для того чтобы оценить трудности, с которыми приходится сталкиваться при отнесении спектральных переходов, достаточно почитать литературу [5] и ознакомиться с изменениями, вносимыми из года в год в отнесение. Поэтому для отнесения переходов используется много независимых критериев. Они базируются на интенсивности перехода и поведении полосы поглощения при использовании поляризованного излучения и будут рассмотрены довольно подробно. Далее мы опишем некоторые простые результаты, помогающие отнесению переходов $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$.

Для переходов $n \rightarrow \pi^*$ наблюдают следующие характеристики:

- 1) Молярный коэффициент экстинкции перехода обычно ниже 2000. Объяснение этому представлено в разделе, посвященном интенсивности.
- 2) В растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью или способных к образованию сильных водородных связей наблюдается сдвиг полос в синюю область (гипсохромный сдвиг, или сдвиг в коротковолновую область). Это указывает на то, что разность энергий между основным и возбужденным состояниями в таких растворителях увеличивается. Как правило, для сдвигов, обусловленных растворителем, трудно сказать, связаны ли они с понижением энергии основного состояния или с повышением энергии возбужденного состояния. Гипсохромный сдвиг может быть обусловлен большим снижением энергии основного состояния относительно энергии возбужденного состояния или

большим повышением энергии возбужденного состояния относительно энергии основного состояния. Полагают, что влияние растворителя на переход $n \rightarrow \pi^*$ является следствием понижения энергии основного состояния и повышения энергии возбужденного состояния. В растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью его молекулы располагаются вокруг растворенного вещества таким образом, чтобы взаимодействие их диполей было максимальным (т.е. сольватация понижает энергию основного состояния). При образовании возбужденного состояния его диполь ориентирован иным образом, нежели диполь основного состояния. Поскольку молекулы растворителя не могут изменить своего положения по отношению к молекулам растворенного вещества за время перехода, энергия возбужденного состояния в растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью повышается [6].

Растворители, способные к образованию сильных водородных связей, вызывают сильные сдвиги в коротковолновую область. Как сообщают, это связано с образованием сильных водородных связей между молекулами растворителя и неподеленными парами электронов n -орбитали, подвергающейся переходу. В возбужденном состоянии, имеющем на n -орбитали только один электрон, водородная связь слабее, и поэтому растворитель не может понизить энергию этого состояния в той же степени, как и энергию основного состояния. В таких связанных водородными связями системах образуется аддукт, и это специфическое взаимодействие растворенного вещества с растворителем является главной причиной сдвигов в синюю область [7]. Если у донора есть более чем одна неподеленная пара электронов, сдвиг может объясняться индуктивным эффектом при образовании водородной связи с одной парой электронов, влияющим на энергию другой пары.

3) Полоса $n \rightarrow \pi^*$ часто исчезает в кислых средах вследствие протонирования или образования аддукта, который связывает неподеленную пару, например $\text{VCH}_3^+ \text{I}^-$ (как в $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCH}_3^+ \text{I}^-$), где В — молекула основания, содержащая n -электроны. Если В располагает только одной парой n -электронов, это поведение является очень характеристичным.

4) Гипсохромные сдвиги происходят в результате присоединения электронодонорных групп к хромофору [например, ряд $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})-\text{H}$, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})-\text{OCH}_3$ и $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ характеризуется возрастанием гипсохромного сдвига полосы поглощения карбонильной группы]. Рассмотрение этого эффекта в рамках теории молекулярных орбиталей [8] показывает, что причиной сдвига является увеличение энергии π^* -уровня относительно уровня n .

5) Полоса поглощения, соответствующая переходу $n \rightarrow \pi^*$, отсутствует в углеводородных аналогах. Можно провести сравнение спектров бензола и пиридина или $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ и $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$.

6) Обычно, но не всегда переход $n \rightarrow \pi^*$ приводит к синглет-синглетному переходу низшей энергии.

В противоположность переходу $n \rightarrow \pi^*$ переход $\pi \rightarrow \pi^*$ характеризуется высокой интенсивностью. В растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью и при введении в соединение электронодо-

норных групп наблюдается небольшой сдвиг в красную область (батохромный сдвиг). Следует подчеркнуть, что в описанных выше системах из частоты перехода можно рассчитать только разность энергий между основным и возбужденным состояниями. поэтому и измеряются относительные энергии этих двух уровней. Для определения истинных изменений энергий индивидуальных состояний необходимо обратиться к другим методам.

ИНТЕНСИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ

5.7. СИЛА ОСЦИЛЛЯТОРА

Как упоминалось в предыдущей главе, интенсивность полосы поглощения может характеризоваться параметром, обычно называемым молярным коэффициентом экстинкции. Большое теоретическое значение имеет *сила осциллятора интегральной интенсивности f* , часто просто называемая *интегральной интенсивностью*:

$$f = 4,315 \cdot 10^{-9} \int \epsilon d\bar{\nu} \quad (5.1)$$

В уравнении (5.1) ϵ — молярный коэффициент экстинкции, а $\bar{\nu}$ — частота, выраженная в единицах волнового числа. Концепция силы осциллятора базируется на простой классической модели электронного перехода. Вывод* показывает, что для полностью разрешенного перехода $f = 1$. Величину f рассчитывают графически с помощью уравнения (5.1). Строят зависимость ϵ в линейных координатах от волнового числа $\bar{\nu}$ в см^{-1} и рассчитывают площадь полосы. Величины f от 0,1 до 1 соответствуют молярным коэффициентам экстинкции в интервале от 10 000 до 100 000 в зависимости от ширины полосы.

Для единственного симметричного пика f можно аппроксимировать уравнением

$$f \approx (4,6 \cdot 10^{-9}) \epsilon_{\max} \Delta\nu_{1/2} \quad (5.2)$$

где ϵ_{\max} — молярный коэффициент экстинкции в максимуме полосы, а $\Delta\nu_{1/2}$ — полуширина полосы на ее полувысоте, т.е. ширина при $\epsilon_{\max}/2$.

5.8. ИНТЕГРАЛ МОМЕНТА ПЕРЕХОДА

Интегральная интенсивность f полосы поглощения связана с интегралом момента перехода следующим образом:

$$f \propto \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{cl} \hat{M} \psi_{cl}^* dv \right|^2 = D \quad (5.3)$$

где D называется силой диполя. ψ_{cl} и ψ_{cl}^* — электронные волновые функ-

* Вывод уравнения дан в книге: Barrow G. M., Introduction to Molecular Spectroscopy, McGraw-Hill, pp. 80—81.

ции основного и возбужденного состояний соответственно, \hat{M} — оператор электрического дипольного момента (см. далее); весь интеграл носит название *интеграла момента перехода*. Для описания \hat{M} нужно вспомнить, что электрический дипольный момент определяется как расстояние между центрами масс положительных и отрицательных зарядов, умноженное на величину этих зарядов. Центр масс положительных зарядов фиксируется на ядрах, но центр масс электронов есть величина, определяемая вероятностной функцией. Если \mathbf{r} — вектор среднего расстояния между электронами и ядрами, то вектор электрического дипольного момента \mathbf{M} выражается как $\mathbf{M} = \sum e\mathbf{r}$, где суммирование проводится по всем электронам молекулы. Для основного состояния электрический дипольный момент находят путем усреднения с помощью функции вероятности, или

$$\int \psi_g \sum e\mathbf{r} \psi_g d\tau$$

Если сравнить это уравнение для дипольного момента основного состояния с интегралом момента перехода

$$\int \psi_g \hat{M} \psi^{ex} d\tau$$

то можно видеть, что последний грубо описывает миграцию или перемещение заряда при переходе.

Если интеграл в уравнении (5.3) равен нулю, то равна нулю и интенсивность, и в первом приближении переход запрещен. Как правило, мы не располагаем хорошими волновыми функциями состояний, которые можно было бы подставить в уравнение (5.3) для расчета интенсивности (причины этого обсуждались в предыдущем разделе). Однако часто о нулевой величине интеграла нам может сказать симметрия, поэтому важно исследовать свойства симметрии интеграла в уравнении (5.3), поскольку на их основании можно сделать некоторые небесполезные прогнозы. Соображения симметрии могут дать нам также возможность вывести правила отбора для электронных переходов. \hat{M} — векторная величина, поэтому ее можно разложить на компоненты x , y и z . Тогда компонентами интеграла в уравнении (5.3) являются

$$\int \psi_{el} \hat{M}_x \psi_{el}^{ex} dv \quad (5.4)$$

$$\int \psi_{el} \hat{M}_y \psi_{el}^{ex} dv \quad (5.5)$$

$$\int \psi_{el} \hat{M}_z \psi_{el}^{ex} dv \quad (5.6)$$

Для того чтобы переход был разрешенным, по крайней мере один из интегралов (5.4)—(5.6) должен отличаться от нуля. Если все три интеграла равны нулю, переход называется запрещенным и, согласно приближенной теории, вообще не должен реализоваться. Тем не менее запрещенные переходы наблюдаются; более точные теории (рассматриваемые в разделах, посвященных спин-орбитальному и вибронному взаимодействиям) дают для этих интегралов хотя и небольшие, но отличные от нуля значения.

О том, что интеграл равен нулю, можно заключить из следующего рассмотрения. Интеграл отличен от нуля только в том случае, когда прямое произведение подынтегрального выражения принадлежит к типу симметрии A_1 . По-иному можно сказать, что интеграл не равен нулю только в том случае, если подынтегральное выражение не меняется при всех операциях симметрии, которые разрешены для молекулы. Чтобы убедиться в обоснованности сделанных выше утверждений, рассмотрим некоторые

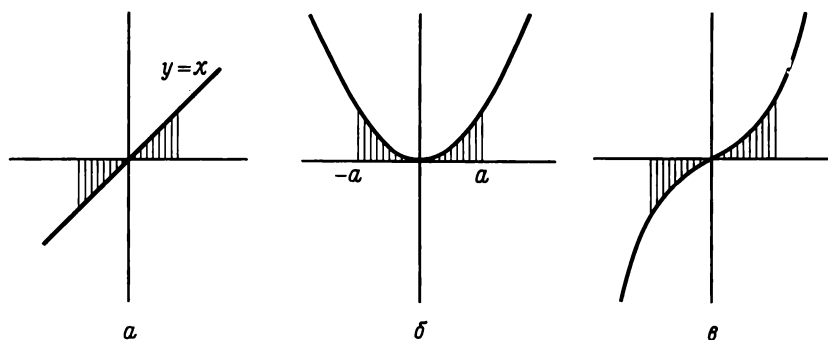


Рис. 5.8. Графики некоторых простых функций $y=f(x)$ и их симметрия.

простые математические функции. Прежде всего рассмотрим график зависимости $y=x$, показанный на рис. 5.8,а. Эта функция симметрией A_1 не обладает. Интеграл $\int y(x)dx$ представляет собой площадь, ограниченную графиком. Поскольку $y(x)$ положительна в положительном квадранте и отрицательна в отрицательном, площадь от $+a$ до $-a$ или от $+\infty$ до $-\infty$ равна нулю. Теперь рассмотрим график «четной» функции $y(x)$, например функции $y=x^2$, показанный на рис. 5.8,б. Этот график симметричен относительно оси y , а функция имеет симметрию A_1 , поскольку она не меняется при любых операциях симметрии группы, к которой принадлежит. Это можно показать, проведя операции симметрии точечной группы C_{2v} на рис. 5.8,б. Значение интеграла не становится нулевым.

Заштрихованная область дает величину интеграла $\int_{-a}^a ydx$ для $y=x^2$, причем можно видеть, что эта величина не равна нулю. Поскольку y является функцией x^2 , мы не можем взять прямое произведение неприводимого представления x самого на себя $\Gamma_x \times \Gamma_x$ и редуцировать его, чтобы показать, что оно является полносимметричным неприводимым представлением. Рассмотрим далее функцию $y=x^3$, график которой представлен на рис. 5.8,в. Исходя из соображений симметрии очевидно, что эта функция нечетная и $\int ydx$ для $y=x^3$ равен нулю. А что же произойдет с $\Gamma_x \times \Gamma_x \times \Gamma_x = A_1$? Как следует из примеров, приведенных на рис. 5.8,а и в, интеграл по всему пространству от нечетной функции всегда равен нулю. Что касается интеграла от четной функции, то он, как правило, отличен от нуля.

Таким образом, для определения того, равен или нет интеграл нулю, мы берем прямое произведение неприводимых представлений любой функции под интегралом. Если прямым произведением является A_1 или если прямое произведение содержит A_1 , интеграл отличен от нуля и переход разрешен.

Лучше всего проиллюстрировать эти идеи на конкретных примерах. Рассмотрим переход $\pi \rightarrow \pi^*$ в формальдегиде. Основным состоянием, подобно всем основным состояниям, содержащим неспаренные электроны, является A_1 . Возбужденным состоянием является также A_1 ($b_1 \times b_1 = A_1$). Компоненты \hat{M}_x , \hat{M}_y и \hat{M}_z преобразуются как векторы x , y и z точечной группы. Из таблицы для точечной группы C_{2v} следует, что вектор дипольного момента \hat{M}_z , лежащий вдоль оси z , представляет собой A_1 . Поскольку $A_1 \times A_1 \times A_1 = A_1$, подынтегральное выражение $\psi_e \hat{M}_z \psi_{e1}^*$ для перехода $\pi \rightarrow \pi^*$ есть A_1 и переход $\pi \rightarrow \pi^*$ разрешен.

Для перехода $n \rightarrow \pi^*$ основным, состоянием является A_1 , а возбужденным A_2 . Из таблицы характеров следует, что ни одна из компонент дипольного момента не имеет симметрии A_2 . Поэтому ни одно из трех подынтегральных выражений [(5.4)–(5.6)] не может быть A_1 , и переход запрещен ($A_2 \times A_2$ является единственным произведением A_2 , которое равно A_1).

Как упоминалось ранее, когда мы начинали разговор о интеграле момента перехода, последний может быть использован при выводе правил отбора для электронных переходов.

5.9. ВЫВОД НЕКОТОРЫХ ПРАВИЛ ОТБОРА

1) Для молекул, имеющих центр симметрии, разрешенными переходами являются $g \rightarrow u$ или $u \rightarrow g$. (Сокращения g и u сделаны от слов *gerade* и *ungerade*, что в переводе с немецкого означает «четный» и «нечетный».) Орбитали d и s представляют собой g , а p -орбитали есть u . Все волновые функции в молекуле с центром симметрии есть g или u . Все компоненты вектора \hat{M} в точечной группе, имеющей центр инверсии, с необходимостью относят к симметрии u .

$$\Gamma \psi_g \times \Gamma_{op} \times \Gamma \psi_{ex} = \Gamma$$

$$u \times u \times u = u \quad (\text{запрещенный})$$

$$u \times u \times g = g \quad (\text{разрешенный})$$

$$g \times u \times g = u \quad (\text{запрещенный})$$

$$g \times u \times u = g \quad (\text{разрешенный})$$

Это приводит к такому правилу отбора: $g \rightarrow u$ и $u \rightarrow g$ разрешены, но $u \rightarrow u$ и $g \rightarrow g$ запрещены. Таким образом, переходы $d \rightarrow d$ в комплексах ионов переходных металлов, имеющих центр симметрии, запрещены. Значения ϵ для $d \rightarrow d$ -переходов в $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ составляют около 20.

2) Переходы между состояниями различной мультиплетности запрещены. Рассмотрим переход синглет \rightarrow триплет. Сконцентрировав свое внимание на возбуждаемом электроне, мы имеем в синглетном основном состоянии $\psi\alpha\psi\beta$, а в возбужденном — $\psi\alpha\psi\alpha$ или $\psi\beta\psi\beta$, где α и β — спин-координаты. Выражение для силы диполя имеет вид

$$D = |\int \psi_i \hat{M} \psi_f \beta d\tau d\sigma|^2$$

(где $d\sigma$ — элемент объема, выраженный в спин-координатах, а нижние индексы i и f относятся к начальному и конечному состояниям). Мы можем переписать интеграл, соответствующий D , в виде

$$|\int \psi_i \hat{M} \psi_f d\tau \int \alpha \beta d\sigma|^2$$

Поскольку второй член представляет собой произведение спинов $+1/2$ и $-1/2$, он всегда является нечетным и равен нулю, т.е. спины ортогональны. Поскольку $\int \alpha \alpha d\sigma = 1$ и $\int \beta \beta d\sigma = 1$, при расчете интеграла интенсивности мы должны рассматривать только электроны, участвующие в переходах, и можем пренебречь всеми другими электронами в молекуле, спин которых не меняется. Величины ϵ для полос поглощения, характеризующих переходы между состояниями различной мультиплетности, обычно не превышают единицы.

3) Переходы в молекулах, не имеющих центра симметрии, зависят от симметрий начального и конечного состояний. Если прямым произведением их и одного из \hat{M}_x , \hat{M}_y или \hat{M}_z является A_1 , переход разрешен. Если все интегралы нечетные, переход запрещен.

5.10. СПЕКТР ФОРМАЛЬДЕГИДА

Чтобы резюмировать все рассмотренные выше идеи и показать их применимость, возвратимся к спектру формальдегида в ультрафиолетовой области. Возбуждение электронов с заполненных орбиталей высшей энергии (n_a , n_b и π) может привести к следующим возбужденным состояниям:

$$a_1^2 b_1^2 b_2^1 b_1^{1*} = {}^1A_2 \quad (n_b \rightarrow \pi^*)$$

$$a_1^2 b_1^2 b_2^1 a_1^{1*} = {}^1B_2 \quad (n_b \rightarrow \sigma^*)$$

$$a_1^2 b_1^1 b_2^2 b_1^{1*} = {}^1A_1 \quad (\pi \rightarrow \pi^*)$$

$$a_1^2 b_1^1 b_2^2 a_1^{1*} = {}^1B_1 \quad (\pi \rightarrow \sigma^*)$$

$$a_1^1 b_1^2 b_2^2 b_1^{1*} = {}^1B_1 \quad (n_a \rightarrow \pi^*)$$

$$a_1^1 b_1^2 b_2^2 a_1^{1*} = {}^1A_1 \quad (n_a \rightarrow \sigma^*)$$

В спектре наблюдаются две полосы — одна при 2700 \AA с $\epsilon = 100$, а другая, имеющая исключительно высокую интенсивность, при 1850 \AA . Из рис. 5.4 мы видели, что переходами низшей энергии являются $n_b \rightarrow \pi^*$ и

$\pi \rightarrow \pi^*$, что лучше записать как ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_2$ и ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_1$. Переход ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_2$ ($n_b \rightarrow \pi^*$) запрещен, и ему мы соответственно приписываем полосу при 2700 Å. Переходы ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_1$ ($n_a \rightarrow \pi^*$) и ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_1$ ($\pi \rightarrow \pi^*$) разрешены. Первый может давать вклад в наблюдаемую полосу при 1850 Å или лежать в дальней ультрафиолетовой области.

Подынтегральные выражения для ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_1$ ($\pi \rightarrow \sigma^*$), ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_2$ ($n_b \rightarrow \sigma^*$) и ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_1$ ($n_a \rightarrow \sigma^*$) относятся к A_1 , что ведет к разрешенности этих переходов. Предполагают, что все они должны происходить при очень коротких длинах волн в дальней ультрафиолетовой области. Нетрудно видеть, что аргументы, приводимые при этом «отнесении» спектра, не являются строгими. Далее мы покажем, как использование поляризованного излучения делает отнесение более строгим.

Теперь стоит рассмотреть УФ-спектр ацетальдегида, который во многом сходен со спектром формальдегида. Переход $n_b \rightarrow \pi^*$ имеет очень низкую интенсивность. Однако ацетальдегид характеризуется симметрией C_s , а эта точечная группа имеет только два неприводимых представления A и B с векторами x и y , преобразующимися как A , и вектором z , преобразующимся как B . Поэтому все переходы будут иметь подынтегральное выражение симметрии A_1 и будут разрешены. Хотя переход $n_b \rightarrow \pi^*$ разрешен по симметрии, величина интеграла момента перехода очень мала и интенсивность полосы низка. Интенсивность этой полосы ацетальдегида выше, чем формальдегида. Хотя монодейтероформальдегид $DC(O)H$ не имеет симметрии C_{2v} , его электронный спектр практически идентичен спектру формальдегида. Из приведенных выше примеров следуют выводы, имеющие более общий характер, которые подводят к понятию *локальной симметрии*. Согласно этой концепции, если даже молекула и не принадлежит к данной точечной группе, для многих задач она может рассматриваться как объект симметрии более высокого порядка при условии, что группы, связанные с хромофором, характеризуются такой симметрией.

5.11. ВЛИЯНИЕ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ СПИН-ОРБИТАЛЬНОГО И ВИБРОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Расхождение между прогнозом о запрещенности перехода и экспериментально наблюдаемой слабой спектральной линией, отнесенной к этому переходу, приписывают неточности теории. Более совершенные расчеты, которые учитывают эффекты *спин-орбитального взаимодействия* (см. разд. 5.4), часто говорят о возможности появления линий с низкой интенсивностью для переходов, запрещенных правилами отбора, не учитывающими этих эффектов. Например, переходы между чисто синглетным и чисто триплетным состояниями запрещены. Однако при наличии спин-орбитального взаимодействия синглет может иметь такую же величину полного углового момента, как и триплет, и эти состояния могут взаимо-

действовать. Такое взаимодействие характеризуется уравнением

$$\psi = a^1\psi + b^3\psi \quad (5.7)$$

где $^1\psi$ и $^3\psi$ соответствуют чистым синглетному и триплетному состояниям, ψ описывает основное состояние, а коэффициенты a и b говорят об относительных вкладах обоих состояний. Если $a \gg b$, основное состояние является главным образом синглетом с небольшим триплетным характером, а возбужденное состояние будет, по существу, триплетом. Этот слабый оттенок синглета в преобладающем триплетном возбужденном

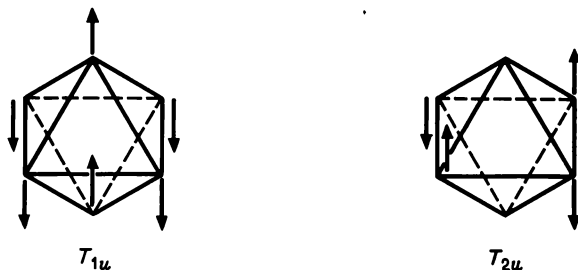


Рис. 5.9. Колебания T_{1u} и T_{2u} октаэдрического комплекса.

состоянии приводит к интегралу интенсивности для синглет-триплетного перехода, который отличен от нуля; таким образом объясняется наличие линий слабой интенсивности для переходов, запрещенных по мультиплетности.

Другим эффектом, вызывающим появление линий, соответствующих запрещенным переходам, является вибронное взаимодействие. До настоящего времени мы полагали, что волновую функцию молекулы можно разложить на электронную и колебательную части, и пренебрегали колебательной частью функции. Когда мы рассматривали нашу молекулу с точки зрения симметрии, то предполагали для нее некоторую симметричную равновесную конфигурацию с некоторыми определенными межъядерными расстояниями. Эти допущения нельзя признать корректными, поскольку молекула колеблется и в ходе колебаний симметрия молекулы может резко меняться. Например, при колебаниях T_{1u} и T_{2u} октаэдрического комплекса, показанных на рис. 5.9, у молекулы нет центра симметрии. Поскольку электронные переходы происходят значительно быстрее, чем колебания молекулы, мы регистрируем переходы, происходящие в нашем образце из различных геометрических конфигураций, которые не имеют высшей возможной симметрии, т. е. из колебательно искаженных молекул октаэдрического комплекса, показанных на рис. 5.9. Локальная симметрия все еще близка к октаэдрической, так что полученный таким путем выигрыш в интенсивности не очень велик, но его величина достаточна для того, чтобы обнаружить в спектре слабые полосы, принадлежащие запрещенным переходам.

Электронные переходы за счет некоторых колебаний (но не всех) также могут становиться разрешенными. Чтобы понять это, перепишем интеграл момента перехода таким образом, чтобы он включал электронную и колебательную компоненты волновой функции:

$$f \propto D = |\int \psi_{el}^* \psi_{vib}^* \hat{M} \psi_{el}^{ex} \psi_{vib}^{ex} d\tau|^2 \quad (5.8)$$

Как мы упоминали в гл. 4, все колебательные волновые функции основного состояния представляют собой A_1 , поэтому симметрия $\psi_{el}\psi_{vib}$ та же, что и ψ_{el} , которая для молекул без неспаренных электронов есть A_1 . (При общем рассмотрении полносимметричное неприводимое представление мы будем обозначать A_1 , если даже это и не принято в некоторых точечных группах.) При использовании уравнения (5.8), чтобы установить, может ли запрещенный переход проявиться в спектре за счет вибронного взаимодействия, мы должны взять произведение $M_{(x, y \text{ или } z)} \psi_{el}^{ex}$, не являющееся A_1 , и посмотреть, существует ли колебание, симметрия которого делает симметрию произведения $M_{(x, y \text{ или } z)} \psi_{el}^{ex} \psi_{vib}^{ex}$ равной A_1 . Если ψ_{vib}^{ex} имеет ту же симметрию, что и произведение $M_{(x, y \text{ или } z)} \psi_{el}^{ex}$, симметрией произведения будет A_1 .

Чтобы это рассмотрение было более понятным, обратимся к конкретным примерам. Колебательную спектроскопию более подробно мы рассмотрим в следующей главе. Нелинейная молекула имеет $3N - 6$ внутренних колебаний; для формальдегида ими являются $3a_1$, b_1 и $2b_2$. Для запрещенного перехода ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_2$ ($n_b \rightarrow \pi^*$) колебательная волновая функция симметрии a_1 не меняет прямое произведение $M_{(x, y \text{ или } z)} {}^1A_2$, поэтому это колебание не даст выигрыша в интенсивности. Возбуждение колебания b_1 приводит к прямому произведению $\psi_{el}^{ex} \psi_{vib}^{ex}$ вида $b_1 \times A_2 = B_2$. Поскольку \hat{M}_y имеет симметрию B_2 , полный интеграл $\int \psi_{el} \psi_{vib} \hat{M}_y \psi_{el}^{ex} \psi_{vib}^{ex} d\tau$ имеет симметрию A_1 и электронный переход становится разрешенным за счет вибронного взаимодействия с колебанием b_1 .

В качестве примера полезно рассмотреть комплекс $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, поскольку он содержит трижды вырожденные неприводимые представления. Симметрией основного состояния является ${}^1A_{1g}$ d^6 -комплекса (сильного поля O_h). Симметриями возбужденных состояний от $d-d$ -переходов являются ${}^1T_{1g}$ и ${}^1T_{2g}$. \hat{M}_x , \hat{M}_y и \hat{M}_z преобразуются как T_{1u} . Для перехода ${}^1A_{1g} \rightarrow T_{1g}$ получим

$$A_{1g} \times T_{1u} \times T_{1g}$$

Результирующее представление прямого произведения имеет размерность девять (тождественное преобразование есть $1 \times 3 \times 3 = 9$), и полное представление сводится к линейной комбинации неприводимых представлений $A_{1u} + E_u + T_{1u} + T_{2u}$. Поскольку компонента A_{1g} отсутствует, переход ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ запрещен. Однако для октаэдрического комплекса колебания имеют симметрии a_{1g} , e_g , $2t_{1u}$, t_{2g} и t_{2u} . Поскольку прямые произведения $t_{1u} \times T_{1u}$ и $t_{2u} \times T_{2u}$ имеют компоненты A_{1g} , эти переходы за-

счет вибронного взаимодействия становятся разрешенными. Практически читатель должен взять прямые произведения и разложить приводимые представления, как это показано выше.

5.12. СМЕШИВАНИЕ d - И p -ОРБИТАЛЕЙ ДЛЯ НЕКОТОРЫХ СИММЕТРИЙ

Существует еще одна сторона проблемы интенсивности электронных переходов, которую можно понять через симметрию электронных переходов. В электронных спектрах тетраэдрических комплексов кобальта (II) есть две полосы при $\sim 20\,000$ и $\sim 6000\text{ см}^{-1}$ с молярными коэффициентами экстинкции 600 и 50 соответственно, приписываемые $d \rightarrow d$ -переходам, которые относят к переходам $A_2 \rightarrow T_1$ и $A_2 \rightarrow T_2$. Поскольку компоненты M преобразуются как T_2 , для перехода $A_2 \rightarrow T_1$ мы получаем

$$A_2 \times T_2 \times T_1 = A_1 + E + T_1 + T_2$$

поэтому переход разрешен. Однако если в переходе участвуют только d -орбитали, интенсивность должна быть равна нулю, поскольку

$$\int \psi_{d_{xy}} \hat{M} \psi_{d_{xz}} d\tau = 0$$

Но в точечной группе T_d d_{xy} -, d_{xz} - и d_{yz} -орбитали и p -орбитали преобразуются как T_2 и поэтому могут смешиваться. Если два состояния, участвующие в переходе, A_2 и T_1 , имеют различный p -характер, интенсивность возникает за счет того, что этот переход частично имеет характер высокоразрешенных переходов $p \rightarrow d$ и $d \rightarrow p$. Интеграл момента перехода для него есть

$$A_2 \times T_2 \times T_2$$

который, как читатель может проверить, можно привести к $A_2 + E + T_1 + T_2$. Поскольку компонента A_1 отсутствует, переход запрещен. Придание волновой функции p -характера не меняет сути дела, поскольку этот тип перехода все равно запрещен. Поэтому ϵ для перехода $A_2 \rightarrow T_1$ в десять раз выше, чем для перехода $A_2 \rightarrow T_2$. Последний переход приобретает свою интенсивность главным образом за счет вибронного взаимодействия.

5.13. ВЛИЯНИЕ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ МАГНИТНЫХ ДИПОЛЕЙ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КВАДРУПОЛЕЙ

До сих пор при рассмотрении интенсивности электронных переходов наше внимание было сконцентрировано на электрической компоненте излучения, поэтому мы имели дело с интегралом момента перехода с оператором электрического диполя $e\mathbf{r}$. Однако существует и магнитный диполь. Оператор магнитного диполя преобразуется как враще-

ние $R_x P_y R_z$, и интенсивность, обусловленная магнитным диполем, можно рассматривать как результат вращения электронной плотности. Интегралы момента перехода, аналогичные тем, которые мы рассматривали для электрических диполей, можно записать как для магнитного диполя, так и для электрического квадруполь. В молекуле с центром симметрии оба эти оператора симметричны по отношению к инверсии, поэтому переходы $g \rightarrow g$ и $u \rightarrow u$ разрешены. Приближенными значениями интеграла момента перехода являются $6 \cdot 10^{-36}$ единиц CGSE для перехода электрического диполя, $9 \cdot 10^{-41}$ единиц CGSE для перехода магнитного диполя и $7 \cdot 10^{-43}$ единиц CGSE для перехода квадруполь. Таким образом, можно видеть, что последние два эффекта имеют значение, если только переходы электрических диполей запрещены. Они осложняют отнесение очень слабых спектральных полос.

5.14. ПЕРЕХОДЫ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА

Переход, при котором электрон переносится с одного атома или группы молекулы на другой атом или группу, называется переходом с переносом заряда. Говоря более корректно, переходы происходят между молекулярными орбиталями, которые, по существу, локализованы на разных атомах. Результатом этих переходов являются очень интенсивные линии с молярными коэффициентами экстинкции 10^4 и выше. Частота, соответствующая максимуму полосы поглощения ν_{\max} , часто (но не всегда) лежит в ультрафиолетовом диапазоне. Очень интенсивными полосами характеризуется поглощение анионов ClO_4^- и SO_4^{2-} . Поскольку у MnO_4^- и CrO_4^{2-} d -электронов нет, интенсивную окраску этих ионов нельзя объяснить, исходя из $d-d$ -переходов; это явление приписывают переходам с переносом заряда [9]. Переходы в MnO_4^- и CrO_4^{2-} проще всего можно представить как электронные переходы с несвязывающей орбитали атома кислорода на орбитали атомов марганца или хрома ($n \rightarrow \pi^*$), фактически восстанавливающие их ионы в возбужденном состоянии [10]. Такой переход можно также описать как возбуждение электрона с π -связывающей молекулярной орбитали, состоящей, по существу, из атомных орбиталей кислорода, на молекулярную орбиталь, которая в действительности является атомной орбиталью металла.

Сообщалось [11] о переходах с переносом заряда в случае пиридиновых комплексов иридия(III), в которых происходит окисление металла. Электрон переносится с орбитали, которая является, по существу, атомной орбиталью иридия, на вакантную разрыхляющую π^* -орбиталь пиридина.

В газообразном хлориде натрия переход с переносом заряда происходит с ионной пары $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$. При этом образуется возбужденное состояние, в котором между ядрами натрия и хлора сохраняется то же расстояние, что и в ионной паре. Переход с переносом заряда происходит и в ионной паре N -метилпиридинийиодида [36] (рис. 5.13), в которой электрон с I^- переходит на разрыхляющую орбиталь цикла. Возбу-

жденное состояние изображено на рис. 5.13. Очень интенсивные линии переноса заряда наблюдаются в комплексах, образованных иодом и некоторыми основаниями Льюиса. Это явление будет рассматриваться более подробно в следующем разделе.

5.15. СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПОЛЯРИЗОВАННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Если в экспериментах с поглощением излучения используются поляризованные электромагнитные волны, то происходят лишь те переходы, для которых направление вектора диполя совпадает с направлением вектора поляризованной волны. В порошке молекулы или комплексные ионы ориентированы произвольно. В этом случае наблюдаются все разрешенные переходы, поскольку для такого состояния вещества векторы дипольных моментов кристаллов распределены статистически и часть их всегда будет совпадать с направлением вектора поляризованного излучения. Предположим теперь, однако, что изучается кристалл формальдегида, в котором все молекулы расположены таким образом, что их оси z параллельны. Как указывалось в предыдущем разделе, подынтегральное выражение $\psi^* \hat{M}_z \psi$ имеет подходящую симметрию для перехода ${}^1A_{(g, \pi^*)} \leftarrow {}^1A$, что не относится к $\psi^* \hat{M}_x \psi$ и $\psi^* \hat{M}_y \psi$. Если оси z молекул в кристалле расположены параллельно электрическому вектору поляризованного излучения, свет поглощается при переходе ${}^1A_{(g, \pi^*)} \leftarrow {}^1A$. Свет такой же длины волны, поляризованный в других плоскостях, не поглощается. Если этот кристалл повернуть так, чтобы ось z была перпендикулярна плоскости поляризованного света, поглощение не происходит. Эти наблюдения подтверждают отнесение спектральной полосы к переходу ${}^1A_1 \leftarrow {}^1A_1$. Для определения предполагаемой поляризации полосы тип симметрии произведения $\psi_a \psi_b$ сравнивают с симметрией компонент \hat{M} , как это было сделано для формальдегида. Схема эксперимента с поглощением поляризованного излучения изображена на рис. 5.10.

На рис. 5.10, *a* поглощение излучения происходит в том случае, когда \hat{M}_z приводит к симметрии A_1 подынтегрального выражения в интеграле момента перехода в уравнении (5.6). Свет не поглощается, если симметрией не является A_1 , несмотря на симметрию подынтегрального выражения для компонент \hat{M}_x и \hat{M}_y [уравнения (5.4) и (5.5)]. Как показано на рис. 5.10, *b*, поглощение излучения происходит тогда, когда компонента \hat{M}_y дает подынтегральное выражение симметрии A_1 . Если даже \hat{M}_z имеет подынтегральное выражение симметрии A_1 , при такой ориентации z -компонента не поглощается; свет не поглощается в любом случае, если подынтегральное выражение с \hat{M}_y не имеет симметрии A_1 .

Чтобы проиллюстрировать сказанное выше, рассмотрим электронный спектр поглощения PtCl_4^{2-} . Переходы сопровождаются переносом заряда: электрон возбуждается с МО, представляющей собой

главным образом МО хлора, на вакантную $d_{x^2-y^2}$ -орбиталь Pt(II). Симметрией комплекса является D_{4h} . Используя тот же самый подход, что и в гл. 3 в отношении иона NO_2^- , и взяв в качестве базиса четыре p_z -орбитали хлора, мы получим симметрии орбиталей хлора b_{2u} , e_u и

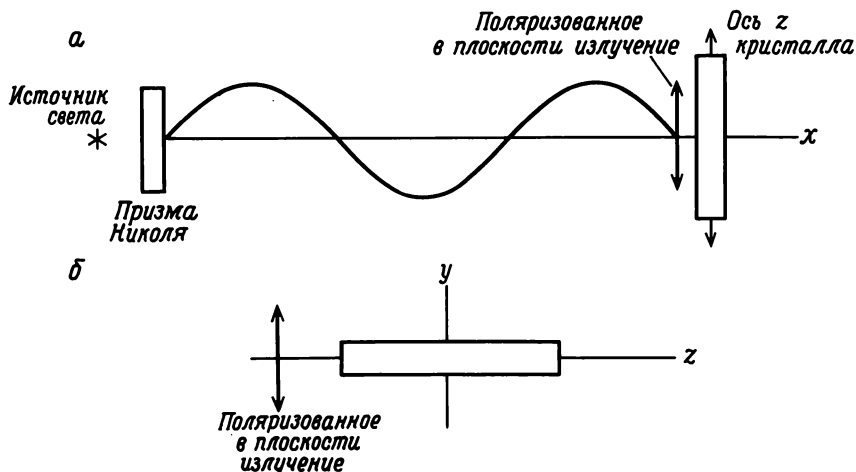


Рис. 5.10. Схема эксперимента по исследованию монокристалла поляризованным излучением. а — ось z кристалла параллельна плоскости поляризации электромагнитного излучения; б — ось z кристалла перпендикулярна плоскости поляризации электромагнитного излучения, а ось y параллельна ей.

a_{2u} . Это приводит к следующим возможным переходам с переносом заряда:

$$b_{2u}(\pi) \rightarrow b_{1g}(d_{x^2-y^2}) \text{ с обозначением состояний } {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2u}$$

(здесь A_{2u} является прямым произведением $b_{2u} \times b_{1g}$)

$$e_u(\pi) \rightarrow b_{1g}(d_{x^2-y^2}) \text{ с обозначением состояний } {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u$$

$$a_{2u}(\pi) \rightarrow b_{1g}(d_{x^2-y^2}) \text{ с обозначением состояний } {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$$

В точечной группе D_{4h} \hat{M}_x и \hat{M}_y преобразуются как E_u , а \hat{M}_z — как A_{2u} . Если в первую очередь рассмотреть переход $A_{1g} \rightarrow A_{2u}$, мы получим для \hat{M}_z

$$A_{1g} A_{2u} A_{2u} = A_{1g}$$

а для \hat{M}_x и \hat{M}_y получим

$$A_{1g} E_u A_{2u} \neq A_{1g}$$

Поэтому этот переход разрешен, и свет поляризован в направлении z . Если облучать монокристалл поляризованным светом, то поглощение происходит, когда ось z кристалла параллельна z -направлению света;

излучение не поглощается, если ось z перпендикулярна электрическому вектору электромагнитной волны, поскольку подынтегральные выражения с \hat{M}_x и \hat{M}_y не имеют симметрии A_1 .

Для полосы, приписываемой переходу ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u$, произведение $A_{1g} E_u E_u$ имеет компоненту A_{1g} , поэтому этот переход также разрешен. Поскольку \hat{M}_z приводит к $A_{1g} A_{2u} E_u$, которое компонентой A_{1g} не обладает, в случае, когда z -компонента параллельна плоскости поляризованного света, поглощения не будет, а в случае, когда электрический вектор поляризованного света параллелен осям x и y кристалла, поглощение произойдет.

Оказывается, что переход $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ запрещен. Таким образом, мы видим, что при помощи поляризованного света и монокристалла можно строго отнести интенсивные линии переноса заряда в электронном спектре PtCl_4^{2-} . Если в монокристалле, используемом в экспериментах с поляризованным светом, оси z молекул не имеют одного направления, этот метод не даст корректных результатов.

ПРИМЕНЕНИЯ

Чаще всего электронную спектроскопию применяют для измерений в диапазоне длин волн от 2100 до 7500 Å, поскольку этот диапазон доступен большинству спектрофотометров. В настоящее время существуют недорогие промышленные приборы, которые позволяют работать в диапазоне 1900—8000 Å. Ближняя инфракрасная область (8000—25 000 Å) также способна дать много полезной информации. В диапазоне 1900—25 000 Å образцы можно исследовать в парообразном состоянии, в виде чистых жидкостей или в виде растворов. Твердые вещества можно исследовать в виде монокристаллов или в виде таблеток, спрессованных на гидравлическом прессе из смеси образца с KCl или NaCl [12]. Спектры порошкообразных твердых веществ можно изучать в более ограниченном диапазоне (4000—25 000 Å), регистрируя отраженный свет или изготавливая образцы в виде суспензий [12].

5.16. ИДЕНТИФИКАЦИЯ

Поскольку многие вещества имеют сходные спектры поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях, этот диапазон плохо подходит для идентификации продукта с помощью метода, называемого методом «отпечатков пальцев». Для того чтобы можно было установить природу соединения, информация, полученная в этом диапазоне, должна быть дополнена другими данными. Присутствие в исследуемом соединении функциональных групп можно обнаружить путем сравнения экспериментального спектра с литературными данными. Для этой цели используются ν_{\max} , ϵ_{\max} и форма линий. Чтобы убедиться в том, что спектральные сдвиги происходят в соответствии с предсказываемыми (см. обсуждение, посвященное батохромным и гипсохромным сдвигам), важно также исследовать спектры в различных растворителях.

Спектральные данные собраны Садлером (см. список литературы общего характера), Лангом [13], Гершензоном [14], в «Электронных спектрах органических соединений» [15] и в ASTM Coded IBM Cards [16]. Анализ спектров могут облегчить обзорная статья Мэзона [17] и монография Яффе и Орчина [1]. Если функциональная группа (хромофор) участвует в сопряжении или подвержена влиянию стерических факторов или если она соединена с электроноакцепторной группировкой, ее спектральные характеристики будут отличаться от характеристик изолированной функциональной группы. Для молекул, в которых можно ожидать проявления подобных эффектов, эти различия можно предсказать на полуколичественном уровне [17].

Вкратце опишем спектры некоторых характерных соединений и меры влияния заместителей на длину волны перехода.

Насыщенные молекулы. Насыщенные молекулы, не имеющие неподеленных электронных пар, характеризуются высокоэнергетическими электронными переходами $\sigma \rightarrow \sigma^*$ в дальней УФ-области. Например, максимумы полос поглощения метана и этана, соответствующих этим переходам, лежат при 1219 и 1350 Å. Если в молекуле есть неподеленные пары электронов, наряду с переходами $\sigma \rightarrow \sigma^*$ появляются переходы $n \rightarrow \sigma^*$, имеющие более низкую энергию. Например, в триэтиламин наблюдаются два перехода при 2273 и 1990 Å.

Таблица 5.2

Частоты электронных переходов в некоторых молекулах

Соединение	λ_{\max} , Å	ϵ_{\max}	Среда
H ₂ O	1667	1480	Пар
MeOH	1835	150	"
Me ₂ O	1838	2520	"
Me ₂ S	2290,2100	140,1020	Этанол
S ₈	2750	8000	"
F ₂	2845	6	Пар
Cl ₂	3300	66	"
Br ₂	4200	200	"
I ₂	5200	950	"
ICl	~4600	153	CCl ₄
SCl ₂	3040	1150	"
PI ₃	3600	8800	Et ₂ O
AsI ₃	3780	1600	Петролейный эфир

В табл. 5.2 приведены максимумы поглощения некоторых насыщенных соединений, дающие некоторое представление об интервалах и интенсивностях переходов в насыщенных молекулах.

Карбонилсодержащие соединения. Карбонильный хромофор изучался весьма интенсивно. При сопряжении карбонильной группы с винильной образуются четыре энергетических π -уровня. Высший занятый π -уровень имеет более высокую энергию, а один из низших вакантных π^* -уровней имеет более низкую энергию, чем соответствующие уровни несопряжен-

ной карбонильной группы. Сопряжение относительно не влияет на неподеленную пару и σ -электроны. Если карбонильная группа участвует в сопряжении, энергии переходов $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$ понижаются, а максимумы поглощения сдвигаются в более коротковолновую область. Различие больше для перехода $\pi \rightarrow \pi^*$, чем для перехода $n \rightarrow \pi^*$. Полоса $n \rightarrow \pi^*$ заметно не затрагивается и часто лежит ниже сдвинутой полосы $\pi \rightarrow \pi^*$. Как утверждалось ранее, соединенные с карбонильной группой электронодонорные группы вызывают сдвиг полосы, обусловленной переходом $n \rightarrow \pi^*$, в синюю область, и полосы, вызванной переходом $\pi \rightarrow \pi^*$, в красную область.

Таблица 5.3

Характеристики максимумов поглощения некоторых неорганических соединений

	λ , Å	ϵ		λ , Å	ϵ
Cl^-	1810	10 000	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	2540	22
Br^-	1995	11 000	NO_2^-	3546	23
	1900	12 000		2100	5 380
				2870	9
I^-	2260	12 600			
	1940	12 600	NO_3^-	3025	7
				1936	8 800
OH^-	1870	5 000			
SH^-	2300	8 000	$\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$	2480	4 000
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	2200	4 000			

Интересно сравнить спектры поглощения тиокарбонильных соединений со спектрами аналогичных карбонильных соединений. В серосодержащих соединениях π -взаимодействие серы с углеродом слабее, и в результате разность энергий между орбиталями π и π^* меньше, чем для кислородсодержащих соединений. Кроме того, потенциал ионизации электронов серы в тиокарбонильной группе ниже потенциала ионизации электронов кислорода карбонильной группы. Энергия n -электронов тиокарбонильной группы выше, и поэтому энергия перехода $n \rightarrow \pi^*$ в этой группе ниже, чем в карбонильной. Максимумы поглощения тиокарбонильных соединений лежат при больших длинах волн, в некоторых соединениях они даже сдвинуты в видимую область.

Неорганические системы. Молекула SO_2 имеет две полосы поглощения в ближней ультрафиолетовой области при 3600 Å ($\epsilon = 0,05$) и 2900 Å ($\epsilon = 340$), соответствующих триплетному и синглетному переходам $n \rightarrow \pi^*$. Спектр газообразного вещества имеет заметную тонкую колебательную структуру, и анализ спектра дает информацию относительно структуры возбужденного состояния [18].

В нитрозосоединениях переход $n \rightarrow \pi^*$ с участием неподеленной пары электронов азота происходит в видимом диапазоне. Переход $n \rightarrow \pi^*$, за-

трагивающий неподеленную пару кислорода, лежит в ультрафиолетовой области.

Нитрит-ион в воде имеет две основные полосы поглощения при 3546 Å ($\epsilon = 23$) и 2100 Å ($\epsilon = 5380$) и слабую полосу при 2870 Å ($\epsilon = 9$). В литературе [19] сообщалось об отнесении этих полос, и цитированная статья является прекрасным примером того, как используются в отнесении спектральных линий идеи, изложенные в настоящей главе. Полоса при 3546 Å относится к переходу $n \rightarrow \pi^*$ (${}^1B_1 \leftarrow {}^1A_1$) с участием неподеленной пары электронов кислорода. Полосу при 2100 Å относят к переходу $\pi \rightarrow \pi^*$ (${}^1B_2 \leftarrow {}^1A_1$), а полосу при 2870 Å — к переходу $n \rightarrow \pi^*$ (${}^1A_2 \leftarrow {}^1A_1$), затрагивающему неподеленную пару кислорода.

В табл. 5.3 представлены максимумы полос поглощения различных неорганических ионов в воде или спирте. В случае простых ионов (Br^- , Cl^- , OH^-) поглощение относят за счет переноса заряда, при котором электрон переходит на молекулы растворителя.

Известны многие примеры использования электронной спектроскопии для изучения неорганических и металлоорганических систем. Они регулярно публикуются в Специальных периодических докладах Химического общества (Лондон). Имея хорошую теоретическую подготовку, читатель может познакомиться со многими примерами, приведенными в этих публикациях [20].

5.17. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ИОДА

Максимум поглощения иода (оболочка плюс $\sigma^2\pi^4n^4\pi^*$) в растворе CCl_4 при 5200 Å приписывают переходу $\pi^* \rightarrow \sigma^*$. При введении донорной молекулы в такой раствор в спектре происходят два значительных изменения (рис. 5.11).

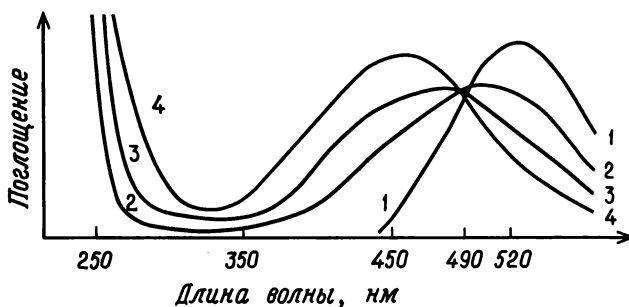


Рис. 5.11. Спектры растворов иода и комплекса иода с основанием. 1 — иод в CCl_4 ; 2, 3 и 4 при той же концентрации иода, концентрация основания возрастает в порядке $2 < 3 < 4$.

Полоса поглощения иода сдвигается в синюю область, а в ультрафиолетовой области возникает новый пик, обусловленный переходом с переносом заряда [21]. Наличие при 490 нм изобестической точки указывает,

что в растворе присутствуют только две поглощающие частицы — свободный иод и комплекс $\text{V}:\text{I}-\text{I}$. Как было показано в гл. 4, для такой системы можно рассчитать константу равновесия образования комплекса состава 1 : 1. Постоянство величины K , полученной в широком диапазоне концентраций донора, доказывает существование комплекса состава 1 : 1.

Связывание в молекулярных комплексах иода можно описать уравнением

$$\psi^0 = a\psi_{\text{cov}} + b\psi_{\text{el}}$$

где ψ_{el} описывает вклады, имеющие чисто электростатическую природу, тогда как ψ_{cov} — ковалентные взаимодействия (они описываются как взаимодействия с переносом заряда). Для многих таких комплексов в основном состоянии $b > a$. В этих случаях полоса при 2500 Å возникает в результате перехода с переносом заряда, при котором электрон с основного состояния переносится на возбужденное состояние, характеризующееся $a > b$. Такие коэффициенты позволяют отнести полосу переноса заряда к переносу n_b -электрона основания на σ^* -орбиталь иода. Эти данные

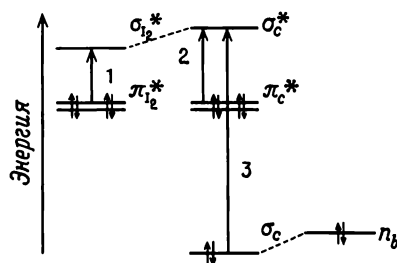


Рис. 5.12. Некоторые молекулярные орбитали комплекса иода с основанием.

и гипсохромный сдвиг нормального перехода $\pi^* \rightarrow \sigma^*$ иода при комплексообразовании можно объяснить с точки зрения относительных энергий молекулярных орбиталей иода и комплекса (рис. 5.12). На рис. 5.12 n_b относится к донорной орбитали основания, а σ_{12}^* и π_{12}^* — к разрыхляющим орбиталям свободного иода, участвующим в переходе, который приводит к наблюдаемому поглощению иода. Орбитали σ_c , π_c^* и σ_c^* представляют собой молекулярные орбитали комплекса, почти не отличающиеся от исходных орбиталей иода и основания из-за слабого взаимодействия кислоты Льюиса с основанием (2—10 ккал/моль). Орбитали n_b и σ_{12}^* комбинируются с образованием молекулярных орбиталей комплекса σ_c и σ_c^* , из которых связывающая орбиталь σ_c является, по существу, n_b , а σ_c^* — по существу, σ_{12}^* . Поскольку энергия σ_c^* несколько выше, чем энергия соответствующей σ_{12}^* , переход в закомплексованном иоде (стрелка 2 на рис. 5.12) требует несколько большей энергии, чем соответствующий переход в свободном I_2 (стрелка 1), и в результате наблюдается гипсохромный сдвиг. Переход с переносом заряда происходит при более высокой энергии в ультрафиолетовом диапазоне; на рис. 5.12 он обозначен стрелкой 3. Сообщалось о существовании нескольких интересных корреляций, которые говорят о том, что сдвиг в синюю область связан с вели-

чиной взаимодействия основания с иодом, т. е. с энтальпией образования аддукта [21]. Качественно это следует и из рис. 5.12 при условии, что энергия π_c^* не намного отличается от энергии $\pi_{I_2}^*$ или же изменения энергий этих орбиталей линейно связаны с энтальпией ΔH . Из строгого расчета указанной корреляции с использованием точных данных для широкого набора оснований Льюиса следует, что общая тенденция изменения сдвига с ΔH грубо сохраняется, но хорошего количественного соотношения нет (т. е. нет соотношения, отклонение от которого не превышало бы погрешность эксперимента). Сообщалось также о существовании взаимосвязи между частотой линии переноса заряда ν , потенциалом ионизации основания I_b и средством кислоты к электрону E_a [22, 23]:

$$\nu = I_b - E_a - \Delta \quad (5.9)$$

где Δ — найденная эмпирическим путем константа для ряда родственных оснований.

Энтальпии образования комплексов с переносом заряда представляют интерес как для химиков-органиков, так и для химиков-неоргаников. Для многих неорганических систем, особенно когда речь идет о координационных соединениях и неводных растворителях, информация о взаимодействии доноров и акцепторов имеет важное значение для понимания многих явлений (например, катализа и комплексообразования металлов с белками). Поскольку указанные аддукты растворимы в CCl_4 или гексане, полученные для них термодинамические данные интерпретировать легче, чем данные, полученные для полярных растворителей, где приходится иметь дело с большими величинами энтальпии и энтропии сольватации. Вследствие эффектов сольватации структурная интерпретация влияния заместителя на величины rK_b оснований или на значения констант устойчивости для различных лигандов и ионов металлов часто вызывает много сомнений. В табл. 5.4 приведены типичные результаты, полученные при исследовании систем донор — I_2 , для которых эффекты сольватации имеют минимальное значение.

Последующие примеры демонстрируют информацию, которую можно получить при изучении энтальпии ассоциации в неполярных слабоосновных растворителях.

1) Сообщалось о донорных свойствах π -электронных систем алкилзамещенных бензолов [24].

2) Сообщалось о корреляции теплот образования аддуктов иода рядом *пара*-замещенных бензамидов с константами заместителей Гаммета этих бензамидов [25].

3) Рассчитаны и интерпретированы в терминах индуктивного эффекта и эффекта сопряжения группы, соединенной с карбонильной функциональной группой, донорные свойства ряда карбонилсодержащих соединений: $(CH_3)_2CO$, $CH_3C(O)N(CH_3)_2$, $(CH_3)_2NC(O)N(CH_3)_2$, $CH_3C(O)OCH_3$, $CH_3C(O)SCH_3$ [26].

4) Изучены донорные свойства сульфоксидов, сульфонов и сульфитов [27]. Интерпретация результатов говорит о том, что π -связывание

сера — кислород в таких системах менее эффективно, чем углерод-кислородное π -связывание в кетонах и ацетатах.

5) Изучено влияние размера цикла на донорные свойства циклических эфиров и сульфидов [28]. Установлено, что для насыщенных циклических сульфидов общей формулы $(CH_2)_nS$ донорные свойства серы меняются в ряду $n = 5 > 6 > 4 > 3$, а донорные свойства кислорода для циклических эфиров — в ряду $4 > 5 > 6 > 3$. Предложено объяснение этих эффектов.

Таблица 5.4

Константы равновесия и энтальпии образования некоторых молекулярных комплексов донор — I_2

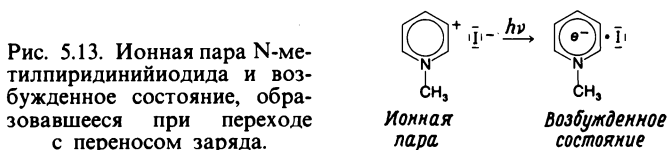
Донор	K , л/моль	$-\Delta H$, ккал/моль
C_6H_6	0,15 (25° C)	1,4
Толуол	0,16 (25° C)	1,8
CH_3OH	0,47 (20° C)	1,9
Диоксан	1,14 (17° C)	3,5
$(C_2H_5)_2O$	0,97 (20° C)	4,3
$(C_2H_5)_2S$	180 (25° C)	8,3
$CH_3C(O)N(CH_3)_2$	6,1 (25° C)	4,7
Пиридин	270 (20° C)	7,8
$(C_2H_5)_3N$	5130 (25° C)	12,0

6) Произведена оценка донорных свойств первичных, вторичных и третичных аминов [29, 30]. Порядок донорной способности аминов варьирует в зависимости от природы используемой кислоты. Предложено объяснение, которое основано на относительной важности ковалентных и электростатических вкладов в связывание различных аддуктов.

Помимо иода комплексы с переносом заряда, поглощающие в видимой и ультрафиолетовой областях, образуют и другие кислоты Льюиса. Например, удалось оценить относительные кислотности I_2 , ICl , Br_2 , SO_2 и фенола по отношению к N , N -диметилацетамиду. Сообщалось о причинах, влияющих на величину взаимодействия [31], и о природе связывания в аддуктах. Опубликованы обзоры, посвященные комплексам с переносом заряда [9, 32 — 35].

5.18. ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНОСТИ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СПЕКТРЫ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА

В ионной паре N-метилпиридинийиодида происходит переход с переносом заряда, который изображен на рис. 5.13 [36]. Было установлено, что положение полосы поглощения перехода с переносом заряда является функцией сольватирующей способности растворителя. В лучших сольватирующих средах наблюдается сдвиг полос в коротковолновую область.



Положение полос было привязано к энергии перехода E_T . Энергии перехода (в ккал/моль) рассчитаны из частот, как описано в гл. 4. Энергию перехода E_T стали обозначать параметром Z . Некоторые типичные значения Z приведены в табл. 5.5. Было предложено объяснение наблюдаемых

Таблица 5.5

Значения Z для некоторых распространенных растворителей

Растворитель	E_T или Z^a	Растворитель	E_T или Z^a
H ₂ O	94,6	Пиридин	64,0
CH ₃ OH	83,6	CH ₃ SOCH ₃	71,1
C ₂ H ₅ OH	79,6	H ₂ NCHO	83,3
CH ₃ COCH ₃	65,7	CH ₂ Cl ₂	64,2
(CH ₃) ₂ NCHO	68,5	Изооктан	60,1
CH ₃ CN	71,3		

^a E_T или Z представляет собой энергию перехода, выраженную в ккал/моль, при 25°С и 1 атм для 1-этил-4-карбометоксипиридинийиодида.

сдвигов [36]. Дипольный момент ионной пары $C_5H_5NCH_3^+I^-$ перпендикулярен дипольному моменту возбужденного состояния (рис. 5.13). Диполи молекул полярного растворителя располагаются таким образом, чтобы их взаимодействие с основным состоянием было максимальным, что понижает энергию этого состояния за счет сольватации. Дипольный момент молекул растворителя перпендикулярен дипольному моменту возбужденного состояния, что придает этому состоянию большую энергию по сравнению с газовой фазой. Поскольку молекулы растворителя не могут перегруппироваться за время, необходимое для перехода, относительное снижение энергии основного состояния и повышение энергии возбужденного состояния приводит к росту энергии перехода E_T по сравнению с газовой фазой (рис. 5.14), сдвигая полосы поглощения в область больших частот. Использование растворителя,

способного к образованию водородных связей, часто приводит к значительно большему увеличению E_T , чем можно было бы ожидать из его диэлектрической проницаемости в сравнении с диэлектрической проницаемостью других растворителей. Этот факт обусловлен образованием водородных связей с растворенным веществом. Применение диэлектрической проницаемости растворителя в качестве характеристики его сольватирующей способности наталкивается на трудности, поскольку диэлектрическая проницаемость вблизи иона может значительно отличаться от ее величины в объеме растворителя.

Данные, полученные из спектральных сдвигов, служат эмпирической мерой ионизирующей способности растворителя. Эти результаты можно

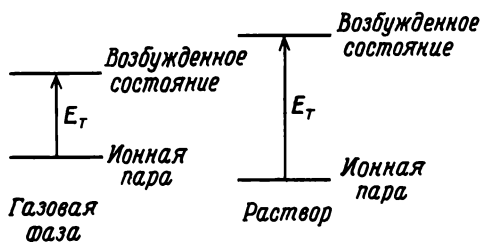


Рис. 5.14. Влияние растворителя на энергию перехода E_T .

связать со шкалой «полярности растворителя», построенной на основании оценки влияния растворителя на скорость сольволиза *трет*-бутилхлорида [36]. Сообщалось и о других применениях этих данных в кинетических и спектральных исследованиях [36]. Эффекты растворителя имеют достаточно сложный характер, и корреляции спектральных сдвигов с эмпирическими параметрами полярности среды наилучшим образом предсказывают ожидаемые тенденции.

Между «сольватирующей способностью», которую характеризует диэлектрическая проницаемость и которая вытекает из кинетических и спектральных исследований, существует значительное расхождение. Хотя, как установлено, метанол и формамид имеют одну и ту же величину Z , их диэлектрические проницаемости составляют соответственно 32,6 и 109,5. Эффекты растворителя нельзя понять на основе только величины диэлектрической проницаемости. Степень ассоциации в ионные пары солей пиридиния в различных растворителях можно приблизительно установить по наблюдаемому молярному коэффициенту экстинкции линий переноса заряда, поскольку предполагается, что диссоциированные ионные пары не вносят вклада в поглощение с переносом заряда. Оцененная таким путем способность ионных пар диссоциировать в растворителях не коррелирует с энергиями перехода. Предполагают, что способность к диссоциации значительно теснее связана с диэлектрической проницаемостью ($F = q_1 q_2 / Dr^2$, где F — сила взаимодействия двух ионов с зарядами q_1 и q_2 , разделенных расстоянием r , в среде с диэлектрической проницаемостью

D). Специфические взаимодействия типа взаимодействий кислот и оснований Льюиса еще больше осложняют проблему в сравнении с простой диэлектрической моделью.

Установлено, что для некоторых кетонов в различных растворителях положение полос переходов $n \rightarrow \pi^*$ линейно связано с величинами Z . Тангенс угла наклона графика зависимости E_T от Z для многих кетонов имеет постоянную величину. Отклонения от линейного закона для некоторых кетонов могут дать интересные сведения о конформации молекул. Например, циклогептанон характеризуется нелинейной зависимостью E_T от Z , что приписывают влиянию растворителя на относительные концентрации конформеров, присутствующих в растворе.

5.19. СТРУКТУРЫ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ

Анализ вращательной тонкой структуры электронных спектров дает значительную информацию о структуре возбужденных состояний молекул: можно получить данные как относительно геометрии этих состояний, так и относительно колебаний больших молекул [37]. Для определения дипольного момента возбужденного состояния анализируют возмущение тонкой колебательной структуры электронного перехода под действием электрического поля [38].

ДИСПЕРСИЯ ОПТИЧЕСКОГО ВРАЩЕНИЯ, КРУГОВОЙ ДИХРОИЗМ И МАГНИТНЫЙ КРУГОВОЙ ДИХРОИЗМ

5.20. ВВЕДЕНИЕ

Плоскополяризованный свет состоит из двух поляризованных по кругу компонент равной интенсивности. Эти два вида поляризованного по кругу излучения соответствуют правостороннему и левостороннему движениям. Поляризованный по кругу свет называется правосторонним, если его электрический или магнитный вектор вращается по часовой стрелке, если смотреть в направлении распространения света (т. е. со стороны источника света). Частота вращения связана с частотой излучения. Плоскополяризованный свет можно разложить на две круговые компоненты, сложение которых дает плоскополяризованную волну в оптически изотропной среде. Если плоскополяризованный свет проходит через среду с различными показателями преломления для левой и правой компонент, то сложение этих компонент после прохождения даст плоскополяризованную волну, плоскость поляризации которой повернута на угол α , выражаемый как

$$\alpha = \frac{n_l - n_r}{\lambda} \quad (5.10)$$

где нижние индексы обозначают направление вращения, n — соответствующий показатель преломления, а λ — длина волны используемого света. Размерностью α являются радианы на единицу длины; единицы длины имеют такую же размерность, как и λ .

Если концентрация оптически активного вещества c' определена в г/см³ (соответствующей плотности чистого вещества), выражение для удельного вращения $[\alpha]$ имеет вид

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{c'd'} \quad (5.11)$$

где d' — толщина образца в дециметрах. Молярное вращение определяется по формуле

$$[M] = M[\alpha] \cdot 10^{-2} = M\alpha \cdot 10^{-2}/c'd' \quad (5.12)$$

где M — молекулярная масса оптически активной компоненты. (Коэффициент 10^{-2} вводится по определению и не всегда входит в $[M]$.)

Кривая дисперсии оптического вращения (ДОВ) представляет собой график зависимости молярного вращения $[\alpha]$ или $[M]$ от λ . Если плоскость поляризации вращается по часовой стрелке (наблюдатель смотрит в направлении распространения света), $[\alpha]$ или $[M]$ принимаются положительными, при вращении против часовой стрелки — отрицательными.

Метод, посредством которого определяют, какие оптически активные вещества поглощают правую, а какие левую компоненту поляризованного по кругу света в отдельности, основан на явлении, называемом *круговым дихроизмом* (КД). Все оптически активные вещества проявляют КД в области соответствующей электронной полосы поглощения. Молярный круговой дихроизм $\varepsilon_l - \varepsilon_r$ определяют по формуле

$$\varepsilon_l - \varepsilon_r = \frac{k_l - k_r}{c} \quad (5.13)$$

где k — коэффициент поглощения, который находят из соотношения $I = I_0 10^{-kd}$, I_0 и I — интенсивности падающего и прошедшего света, а d — толщина ячейки. Построение $\varepsilon_l - \varepsilon_r$ от λ дает кривую КД.

Если в образце наблюдается круговой дихроизм, прошедший свет будет уже не плоскополяризованным, а эллиптически поляризованным. Величина α в приведенных выше уравнениях будет представлять собой тогда угол между начальной плоскостью поляризации и большей осью эллипса прошедшего света. Можно определить используемый для аппроксимации эллиптичности параметр ϕ' (в радианах), тангенс которого есть отношение большей к меньшей оси эллипса. Если ϕ' выражен в градусах, то его можно превратить в удельную эллиптичность $[\phi]$ или молярную эллиптичность $[\theta]$:

$$[\phi] = \frac{\phi'}{c'd'} \quad (5.14)$$

$$[\theta] = M[\phi] 10^{-2} \quad (5.15)$$

где обозначения имеют тот же смысл, что и в уравнениях (5.11) и (5.12). Параметр $[\theta]$ связан с $\varepsilon_l - \varepsilon_r$ уравнением

$$\varepsilon_l - \varepsilon_r = 0,3032 \cdot 10^{-3} [\theta] \quad (5.16)$$

Таким образом, можно часто встретить кривую КД, построенную как функцию $[\theta]$ от λ .

При наличии КД можно измерять только оптическую активность, но при этом надо иметь соответствующую электронную полосу поглощения. С другой стороны, ДОВ можно измерить и внутри диапазона частот полосы поглощения* и вне его. На рис. 5.15 представлены кривые

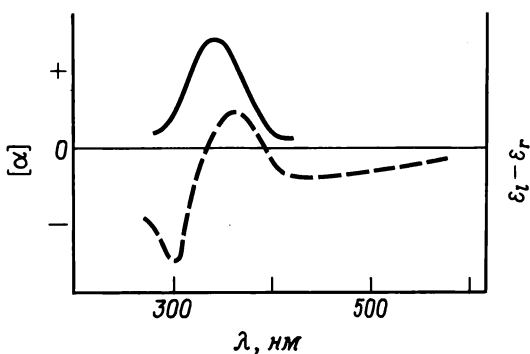


Рис. 5.15. Кривые дисперсии оптического вращения (---) и кругового дихроизма (—) для D-(-)-[Rh(en)₃]³⁺ (en — этилендиамин).

ДОВ и КД для D-(-)-[Rh(en)₃]³⁺ [39]. На большей части видимого диапазона кривая ДОВ отрицательна, однако кривая КД, связанная с $d-d$ -переходами в видимой области при ~ 300 нм, четко положительна. Все хромофоры, содержащиеся в молекуле, влияют на ее вращательную способность при данной длине волны, но только хромофор, поглощающий при данной длине волны, вносит вклад в КД. Таким образом, переход в дальнем ультрафиолетовом диапазоне может внести значительный вклад в ДОВ в области частот $d-d$ -переходов. Отрицательный эффект УФ-области влияет на величину вклада $d-d$ -перехода в большей части видимой области, что приводит к отрицательной кривой ДОВ. В большинстве описываемых здесь применений выбран метод КД.

* КД представляет собой разность поглощения между левой и правой компонентами поляризованного по кругу света для электронного перехода. ДОВ связана с разностью между показателями преломления для правой и левой компонент поляризованного по кругу света. Эти два эффекта связаны между собой соотношением Кронига—Краммерса [46].

5.21. ПРАВИЛА ОТБОРА

Ранее [уравнение (5.3)] мы привели интеграл момента перехода для оператора электрического диполя и упомянули, что интеграл момента перехода в случае магнитного диполя имеет тот же самый вид. Для того чтобы электронный переход повлиял на оптическую активность, он должен быть разрешен и для электрического, и для магнитного диполя:

$$R \propto [\langle \psi_e | \hat{M} \psi_e^* \rangle dv] [\langle \psi_e | \hat{M} \hat{D} \psi_e^* \rangle]$$

где R — вращательная способность, $\hat{M}\hat{D}$ — оператор магнитного диполя, \hat{M} — оператор электрического диполя. Если в электронном спектре наблюдается полоса поглощения, то должен существовать механизм, делающий соответствующий переход разрешенным, что приобретает важное значение при рассмотрении правил отбора, связанных с магнитными диполями. Знак и величину оптической активности можно рассчитывать [40] путем вычисления интегралов и от электрического, и от магнитного дипольных моментов.

5.22. ПРИМЕНЕНИЯ

Явление КД может быть использовано для отнесения линий. Например, октаэдрические комплексы никеля (II) характеризуются тремя линиями, которые в порядке возрастания энергии относят к переходам из ${}^3A_{2g}$ в ${}^3T_{2g}$, ${}^3T_{1g}(F)$ и ${}^3T_{1g}(P)$. Поскольку оператор магнитного дипольного момента (магнитный диполь преобразуется как $R_x R_y R_z$) есть T_{1g} в O_h , разрешен только переход магнитного диполя ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$. Соответственно обнаружено, что в спектре КД Ni (pn) $_3^{2+}$ (pn — пропилендиамин) максимум величины $\epsilon_l - \epsilon_r$ для низкоэнергетической полосы равен 0,8, тогда как для других полос эта величина не превышает 0,04, что согласуется с исходным отнесением линий.

С помощью КД можно показать, что некоторые спектральные полосы возникают за счет нескольких переходов одновременно. В таких случаях линии КД обычно уже могут лежать как в положительной, так и в отрицательной областях. Эта мысль проиллюстрирована с помощью рис. 5.16, где показаны кривые поглощения и КД для водного раствора $\Delta(+)-\text{Co(en)}_3^{3+}$ [41].

Комплексы Co (III) симметрии O_h обычно имеют две полосы поглощения, которые относят к ${}^1T_{1g}$ и ${}^1T_{2g}$. Симметрия Co(en)_3^{3+} есть D_3 , поэтому предполагают, что в переходах в состояния T будут наблюдаться расщепления. Как следует из рис. 5.16, в спектре поглощения расщепления отсутствуют, однако эффект более низкой симметрии проявляет себя в спектре КД. Правила отбора в случае магнитного дипольного момента при симметрии D_3 предсказывают, что низкоэнергетическая полоса будет иметь две разрешенные по магнитному дипольному моменту компоненты ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_2$ и ${}^1A_1 \rightarrow {}^1E_a$. Переход ${}^1A_1 \rightarrow {}^1E_b$ высокоэнергетической полосы разрешен магнитным дипольным моментом, но переход ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_1$

запрещен. В спектре КД низкоэнергетическая полоса характеризуется двумя компонентами (+ и -), а высокоэнергетическая полоса — одной, что следует из прогноза для искаженной симметрии D_3 . Эти соображения можно использовать для определения симметрии молекул в растворе и в монокристалле с соосным расположением молекул.

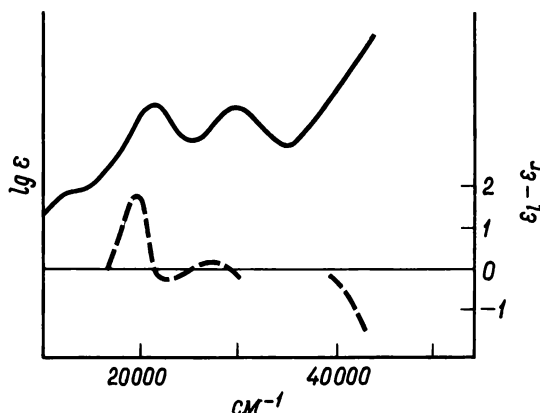


Рис. 5.16. Спектр поглощения (—) и кривая кругового дихроизма (---) (+)- Co(en)_3^{3+} в водном растворе.

Кроме того, КД, а точнее, его знак может быть полезен при определении абсолютной конфигурации молекулы [42], особенно в случае органических соединений [43]. Абсолютные конфигурации неорганических соединений часто приписывают по аналогии с известными системами. Особое внимание следует уделять компонентам аналогичного комплекса [44, 45]. При использовании полной матрицы операторов электрических и магнитных дипольных компонент знаки тригональных компонент некоторых комплексов Co(III) и Cr(III) были соотнесены с абсолютными конфигурациями этих комплексов [40].

И, наконец, поскольку оптически активные переходы поляризованы, сведения о поляризации могут пригодиться для подтверждения сделанного отнесения линий в электронных спектрах.

5.23. МАГНИТНЫЙ КРУГОВОЙ ДИХРОИЗМ

Если плоскополяризованный свет проходит через вещество, находящееся в магнитном поле напряженностью H_0 , компонента которого в направлении распространения света отлична от нуля, вещество становится оптически активным. Левая и правая компоненты поляризованного по кругу света взаимодействуют с полем разными способами. Например, для атомов левая компонента поляризованного по кругу света (lcp) вызывает переход, для которого Δm_J составляет -1 , тогда как для правой компоненты поляризованного по кругу света (rsp) Δm_J составляет $+1$. Отметим,

что m_J связано с J так же, как m_l с l . Если наблюдается переход из состояния S , где $J = 0$, в состояние 1P , где $J = 1$, то следствием этого правила отбора будут два перехода, показанные на рис. 5.17 [46].

Если поглощения левой и правой компонент поляризованного по кругу света, соответствующих этим переходам, измерять по отдельности,

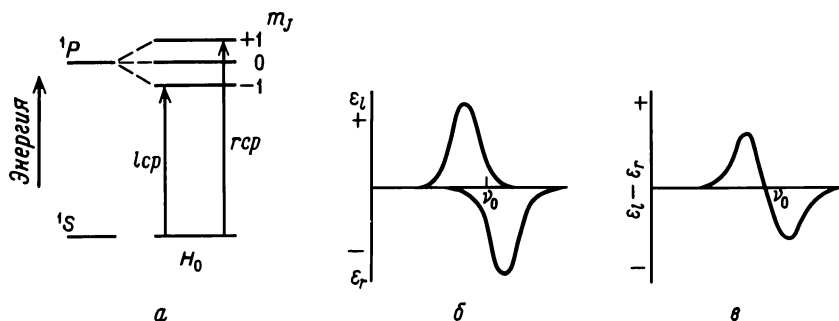


Рис. 5.17. Переходы и ожидаемый спектр для $^1S \rightarrow ^1P$, полученные методом магнитного кругового дихроизма. a — переходы; b — спектры для левой (ϵ_l) и правой (ϵ_r) компонент поляризованного по кругу излучения; g — спектр магнитного кругового дихроизма ($\epsilon_l - \epsilon_r$), иллюстрирующий поведение термина A .

получатся кривые, показанные на рис. 5.17, b . Здесь ν_0 представляет собой частоту в максимуме линии поглощения. В результате построения кривой магнитного кругового дихроизма получится график, показанный на рис. 5.17, g при условии, что ширина полосы намного больше зеемановского расщепления возбужденного состояния. Полученная кривая называется термом A , она может возникнуть только при переходе, в котором для одного из участвующих состояний $J > 0$. Знак термина A зависит от знака зеемановского расщепления и молекулярных правил отбора для поляризованного по кругу света.

Рассмотрим теперь переход между состояниями 1P и 1S (рис. 5.18). Переход с $\Delta m_J = +1$ для правой компоненты поляризованного по кругу света характеризуется изменением m_J от -1 до 0 . Поскольку состояния m_J заселены не одинаково, а их заселенность определяется распределением Больцмана, эти два перехода будут иметь разную интенсивность, как показано на рис. 5.18, b . Относительные интенсивности сильно зависят от температуры. Результирующая кривая магнитного кругового дихроизма, показанная на рис. 5.18, g , называется термом C . И форма линии, и интенсивность зависят от температуры. Обычно терм A перекрывается с термом C .

Третий тип кривой (терм B) наблюдается в том случае, когда происходит вызванное полем смешивание состояний (это явление приводит к возникновению не зависящего от температуры парамагнетизма, что будет подробно рассматриваться в главе, посвященной магнетизму). Кривая

терма B сходна с кривой C , но не зависит от температуры. Поскольку смешивание состояний происходит в той или иной мере во всех молекулах, все вещества проявляют активность в смысле магнитного кругового дихроизма. Возможность регистрации сигнала зависит от напряженности внешнего магнитного поля.

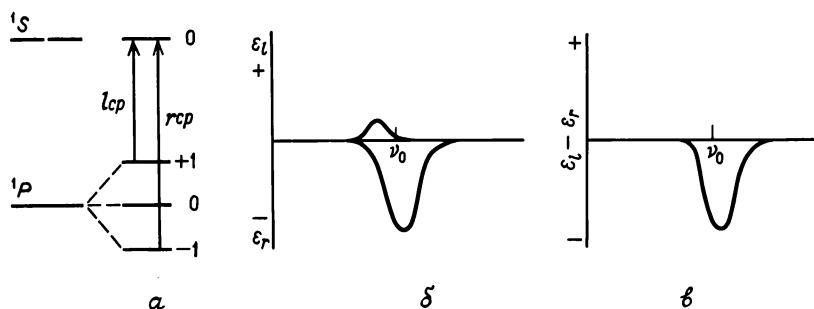


Рис. 5.18. Переходы и ожидаемый спектр для $^1P \rightarrow ^1S$, полученные методом магнитного кругового дихроизма. a — переходы; b — спектры для левой и правой компонент поляризованного по кругу излучения; c — спектр магнитного кругового дихроизма, иллюстрирующий поведение терма C .

При регистрации и качественной интерпретации кривых магнитного кругового дихроизма руководствуются следующим:

1) Кривая терма A меняет знак в максимуме полосы поглощения, тогда как кривые B и C в этой точке достигают максимального или минимального значения.

2) Интенсивность кривой терма C обратно пропорциональна абсолютной температуре, тогда как терм B от температуры не зависит.

3) Появление терма A возможно лишь в том случае, когда основное или возбужденное состояния, участвующие в переходе, являются вырожденными и имеют угловой момент.

4) Появление терма C возможно лишь в том случае, если основное состояние вырождено и имеет угловой момент.

Как можно предполагать, исследования магнитного кругового дихроизма находят широкое применение [46, 47] при отнесении полос поглощения в электронном спектре соединения. Кроме того, величина эффекта имеет большое значение для получения информации относительно тонких электронных эффектов [47]. Можно определить, с какой молекулярной орбитали переносится электрон, участвующий в переходе. Низшая энергетическая полоса в RuO_4 является, очевидно, полосой перехода с переносом заряда с кислорода на рутений. Из электронного спектра нельзя определить, перемещается ли электрон кислорода с молекулярной орбитали типа $t_{1\pi}$ или орбитали типа $t_{2\pi}$. Знак же терма A магнитного кругового дихроизма показывает [48], что переход суть $t_{1\pi}(\text{кислород}) \rightarrow e_{x^2-y^2, z^2}$ (руте-

ний). Другим важным достоинством метода магнитного кругового дихроизма является возможность отнесения запрещенных по спину электронных переходов, имеющих в электронных спектрах поглощения очень низкую интенсивность. С помощью этого метода было произведено отнесение компонент шестикоординационного комплекса хрома(III) [49]. Другие применения метода описаны в обзорных статьях [46, 47]. Метод магнитного кругового дихроизма широко применяется для получения информации о свойствах возбужденных электронных состояний [466], что позволяет делать выводы относительно их симметрий, угловых моментов, электронных расщеплений и колебательно-электронных взаимодействий.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jaffe H. H., Orchin M., Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy, Wiley, New York, 1962.
2. Kasha M., Disc. Faraday Soc., **9**, 14 (1950).
3. Kasha M., Chem. Revs., **41**, 401 (1947); Platt J. R., J. Opt. Soc. Amer., **43**, 252 (1953); Terenin A. Acta Physics Chim. USSR, **18**, 210 (1943) (in English).
4. Kasha M., "The Nature and Significance of $n \rightarrow \pi^*$ Transitions" in Light and Life, eds. by McElroy W. D., Glass B., Johns Hopkins, Baltimore, 1961.
5. Sidman J., Chem. Revs., **58**, 689 (1958).
6. McConnell H., J. Chem. Phys., **20**, 700 (1952).
7. Brealey G. J., Kasha M., J. Amer. Chem. Soc., **77**, 4462 (1955).
8. Nagakura S., Bull. Chem. Soc. Japan., **25**, 164 (1952) (in English).
9. Orgel L. E., Quart. Revs., **8**, 422 (1954). Подробное обсуждение переходов с переносом заряда см. Lever A. B., J. Chem. Educ., **51**, 612 (1974).
10. McGlynn S. P., Kasha M., J. Chem. Phys., **24**, 481 (1956).
11. Jorgenson C. K., Acta Chem. Scand., **11**, 166 (1957); Williams R. J. P., J. Chem. Soc., **1955**, 137.
12. Bauman R. P., Absorption Spectroscopy, Wiley, New York, 1962.
13. Lang L., Absorption Spectra in the Ultraviolet and Visible Region, Vols. 1—20, Academic, New York, 1961—1976.
14. Hershenson H. M., Ultraviolet and Visible Absorption Spectra—Index for 1930—1954, Academic, New York, 1956.
15. Organic Electronic Spectral Data, Vols. 1—10, Interscience, New York. Спектральные данные за 1946—1968 гг.
16. ASTM (American Society for Testing Materials) Coded IBM Cards for Ultraviolet and Visible Spectra, ASTM, Philadelphia, 1961.
17. Mason S. F., Quart. Revs., **15**, 287 (1961).
18. Metropolis N., Phys. Rev., **60**, 283, 295 (1941).
19. Strickler S. J., Kasha M., J. Amer. Chem. Soc., **85**, 2899 (1963).
20. Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds, Volumes 1— (1967—), Specialist Periodical Report, Chemical Society, London.
21. Foster R., Organic Charge Transfer Complexes, Academic Press, London, 1969.
22. McConnell H., Ham J. S., Platt J. R., J. Chem. Phys., **21**, 66 (1953).
23. Briegleb G., Czekała J., Z. Phys. Chem. (Frankfurt), **24**, 37 (1960).
24. Keefer R. M., Andrews L. J., J. Amer. Chem. Soc., **77**, 2164 (1955).
25. Carlson R. L., Drago R. S., J. Amer. Chem. Soc., **85**, 505 (1963).
26. Middaugh R. L., Drago R. S., Niedzielski R. J., J. Amer. Chem. Soc., **86**, 388 (1964).
27. Drago R. S., Wayland B., Carlson R. L., J. Amer. Chem. Soc., **85**, 3125 (1963).
28. Sister Brandon M., Tamres M., O. P., Searles S., Jr., J. Amer. Chem. Soc., **82**, 2129 (1960); Tamres M., Searles S., Jr., J. Phys. Chem., **66**, 1099 (1962).
29. Yada H., Tanaka J., Nagakura S., Bull. Chem. Soc. Japan., **33**, 1660 (1960).
30. Drago R. S., Meek D. W., Longhi R., Joesten M., Inorg. Chem., **2**, 1056 (1963).

31. *Drago R.S., Wenz D.A.*, J. Amer. Chem. Soc., **84**, 526 (1962). Здесь имеется сводка данных по исследованию других доноров по отношению к этим кислотам.
32. *Andrews L.J., Keefer R.M.*, Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, Vol. 3, eds. *Emeleus H.J., Sharpe A.G.*, pp. 91—128, Academic Press, New York, 1961.
33. *Hassel O., Romming Chr.*, Quart. Revs., **16**, 1 (1962).
34. *Foster R.*, Molecular Complexes, Crane, Russak and Co., New York, 1974.
35. *Briegleb G.*, Elektronen Donator-Acceptor-Komplexe, Springer Verlag, Berlin, 1963.
36. *Kosower E.M. et al.*, J. Amer. Chem. Soc., **83**, 3142, 3147 (1961); *Kosower E.M.*, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 3253, 3261, 3267 (1958); *Kosower E.M.*, Charge Transfer Complexes, in "The Enzymes", Vol. 3, eds. *Boyer, Lardy, Myrbach*, p. 171, Academic Press, New York, 1960. В этих работах исчерпывающим образом проведено рассмотрение спектра N-метилпиридинийиодида во многих растворителях.
37. *Hollas J.M.*, Molecular Spectroscopy, Vol. 1, pp. 62—112, Specialist Periodical Reports, Chemical Society, London, 1972.
38. *Freeman D.E., Klemperer W.*, J. Chem. Phys., **45**, 52 (1966).
39. *Mathieu J.P.*, J. Chim. Phys., **33**, 78 (1936).
40. *Evans R.S., Schreiner A.F., Hauser J.*, Inorg. Chem., **13**, 2185 (1974) и ссылки в этой работе.
41. *McCaffry A.J., Mason S.F.*, Mol. Phys., **6**, 359 (1963).
42. *Corey E.J., Bailer J.C., Jr.*, J. Amer. Chem. Soc., **81**, 2620 (1959).
43. Велюз Л., Легран М., Грожан М. Оптический круговой дихроизм.— М.: Мир, 1967.
44. *Woldbye F.*, Technique of Inorganic Chemistry, Vol. 4, eds. *Jonassen H.B., Weissberger A.*, p. 249, Interscience, New York, 1965.
45. *Sargeson A.M.*, Transition Metal Chemistry, **3**, 303 (1966).
46. а) *Buckingham A.D., Stephens P.J.*, Ann. Rev. Phys. Chem., **17**, 399 (1966); б) *Stephens P.J.*, Ann. Rev. Phys. Chem., **25**, 201 (1974).
47. *Schatz P.N., McCaffery A.J.*, Quart. Revs., **23**, 552 (1969) и ссылки в этой работе.
48. *Bowman A.H., Evans R.S., Schreiner A.F.*, Chem. Phys. Letters, **29**, 140 (1974) и ссылки в этой работе.
49. *Hauser P.J., Schreiner A.F., Evans R.S.*, Inorg. Chem., **13**, 1925 (1974) и ссылки в этой работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ ОБЩЕГО ХАРАКТЕРА

- А. Монографии, которые могут оказаться полезными при проведении спектральных исследований.
- Jaffé H.H., Orchin M.*, Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy, Wiley, New York, 1962.
- Orchin M., Jaffé H.H.*, Symmetry, Orbitals and Spectra, Wiley Interscience, New York, 1971.
- Sandorfy C.*, Electronic Spectra and Quantum Chemistry, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1964.
- Bauman R.P.*, Absorption Spectroscopy. Wiley, New York, 1962.
- Braude E.A., Nachod F.C.*, Determination of Organic Structures by Physical Methods, pp. 131—195, Academic, New York, 1955.
- Clark G.L.*, The Encyclopedia of Spectroscopy, Reinhold, New York, 1960.
- Herzberg G.*, Molecular Spectra and Molecular Structure, Vols. 1 and 3, D. Van Nostrand Co., Princeton, N. J., 1966.
- Murrell J.N.*, The Theory of Electronic Spectra of Organic Compounds, Wiley, New York, 1963.
- Gillam A.E., Stern E.S.*, Electronic Absorption Spectroscopy, 2nd en., Arnold, London, 1957.
- King G.W.*, Spectroscopy and Molecular Structure, Holt, Rinehart, and Winston, New York, 1964.

Walsh A., J. Chem. Soc., 1953, 2260.

Barrow G.M., Introduction to Molecular Spectroscopy, McGraw-Hill, New York, 1962.

- Б. Спектры, длины волн полос поглощения и молярные коэффициенты экстинкции многих соединений табулированы в следующих работах:
 Sadtler Standard Spectra, Sadtler Research Laboratories, Philadelphia, Pa.
 ASTM (American Society for Testing Materials), Coded IBM Cards for Ultraviolet and Visible Spectra, ASTM, 1916 Race Street, Philadelphia.
 Hershenson H.M., Ultraviolet and Visible Absorption Spectra—Index for 1930—1954, Academic, New York, 1956.
 Lang L., Absorption Spectra in the Ultraviolet and Visible Region. Vols. 1—20, Academic, New York, 1961—76.
 Lang L., Absorption Spectra in the Ultraviolet and Visible Region Cumulative Index (XVI—XX), Academic, New York, 1976.
 Organic Electronic Spectral Data, Vols. 1—10, Interscience, New York. Сводка спектральных данных за 1946—1968 гг.

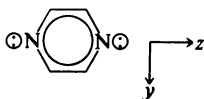
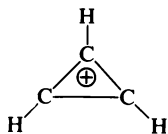
Упражнения

1. Как сообщалось [J. Mol. Spectr., 5, 118—132 (1960)], соединение $(C_6H_5)_3As$ имеет две полосы поглощения—одну в области 2700 Å, а другую в области 2300 Å. Одна полоса обусловлена переходом $\pi \rightarrow \pi^*$ фенильного кольца, а другая является следствием перехода с переносом заряда с неподеленной пары электронов мышьяка на кольцо. Полоса при 2300 Å зависит от растворителя, а другая полоса нет.
 - а. Какая полоса является следствием перехода $\pi \rightarrow \pi^*$?
 - б. Как повлияет замена фенильной группы на группу CF_3 на частоту полосы перехода с переносом заряда?
 - в. В каких из перечисленных соединений частота полосы перехода с переносом заряда выше, $(C_6H_5)_3P$, $(C_6H_5)_3Sb$ или $(C_6H_5)_3Bi$?
2. Как повлияет на частоту замена неполярного растворителя полярным, если:
 - а. И основное и возбужденное состояния нейтральны (т.е. нет разделения зарядов)?
 - б. Основное состояние является нейтральным, а возбужденное полярным?
 - в. Основное состояние является полярным, возбужденное состояние характеризуется еще большим разделением зарядов, а вектор дипольного момента в возбужденном состоянии перпендикулярен вектору момента в основном состоянии?
 - г. Основное состояние полярно, а возбужденное состояние нейтрально?
3. В каком растворителе, CCl_4 или CH_3CN , больше вероятность зарегистрировать тонкую колебательную структуру электронного перехода растворенного вещества? Почему?
4. Принадлежат ли возбужденные состояния, являющиеся следствием переходов $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ в пиридине, к одному и тому же неприводимому представлению? К каким типам они относятся?
5. При каких условиях могут происходить электронные переходы в инфракрасном диапазоне? Какие образцы следует исследовать, чтобы обнаружить это?
6. Объясните, почему переходы, которые наблюдаются в ионной паре N-метилпиридинийиодида, не происходят в сольватно-разделенной ионной паре?
7. Вспомните правило центра масс и объясните, почему сдвиг в коротковолновую область для перехода в иоде должен быть связан с термодинамикой взаимодействия иода с донором (см. рис. 5.12).
8. Какую поляризацию следует ожидать при переходе $^1A_1 \rightarrow ^1A_2(n \rightarrow \pi^*)$ формальдегида под действием вибронного взаимодействия? Колебания имеют симметрию a_1 , b_1 и b_2 .

9. Наблюдаемые переходы в октаэдрических комплексах кобальта(II) характеризуются двумя полосами поглощения при $20\,000$ и 8000 см^{-1} с молярными коэффициентами поглощения $\epsilon \sim 50$ и 8 соответственно. Они отнесены к переходам ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ и ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$. Может ли вибронное взаимодействие отвечать за разность интенсивностей. (Колебания имеют симметрии a_{1g} , e_g , t_{1u} , t_{2g} и t_{2u} .)

10. Колебания CoCl_4^{2-} имеют симметрии, соответствующие a_1 , e и $2t_2$. Может ли возрасти интенсивность $d-d$ -переходов $A_2 \rightarrow T_2$ и $A_2 \rightarrow T_1$ за счет вибронного взаимодействия?

11. Рассмотрите изображенный ниже циклопропенильный катион:



*x лежит
вне плоскости*

- Используя в качестве базиса p -орбитали, не лежащие в плоскости (помеченные ϕ_1 , ϕ_2 и ϕ_3), произведите простые расчеты по методу Хюккеля для получения энергий результирующих молекулярных орбиталей в терминах α и β .
 - Симметрии этих МО в точечной группе D_{3h} суть A_2'' и E'' . Дайте краткое описание двух методов, которые вы могли бы использовать для того, чтобы найти $\psi(A_2'')$, выраженные в ϕ_1 , ϕ_2 и ϕ_3 .
 - Покажите, разрешен ли электронный переход в первое возбужденное состояние, и если разрешен, то какова его поляризация?
 - Какова энергия этого перехода (в терминах α и β)?
 - С какими сложностями придется столкнуться при выполнении задания п. «г»?
12. Пиразин имеет симметрию D_{2h} . Ниже показаны шесть π -уровней, которые по энергии лишь приблизительно соответствуют истине. Два непомеченных уровня — это несвязывающие МО неподеленных пар азота.

b_{2g} _____
 a_u _____
 b_{3u} _____

 - - - - -

 b_{2g} _____
 b_{1g} _____
 b_{3u} _____

- а. Каковы симметрии этих двух несвязывающих МО?
- б. Какова симметрия состояния низшей энергии, являющегося следствием перехода $\pi \rightarrow \pi^*$? Разрешен ли этот переход? Если разрешен, то какова его поляризация?
- в. Какова симметрия состояний, являющихся результатом переходов $\pi \rightarrow \pi^*$ с двух несвязывающих уровней на низший π^* -уровень? Определите, разрешены ли переходы, и если разрешены, то какова их поляризация? Если они запрещены, то укажите, какова должна быть симметрия колебания, чтобы вибронное взаимодействие послужило причиной появления в спектре соответствующей ему полосы?
13. В ионе $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ переход электрона с орбитали b_{2g} на орбиталь b_{1u} представляет собой $d-d$ -переход в молекуле с центром инверсии. Разрешен ли он? Объясните это.

$$\psi(b_{2g}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (d_{xy}^{(1)} + d_{xy}^{(2)})$$

$$\psi(b_{1u}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (d_{xy}^{(1)} - d_{xy}^{(2)})$$

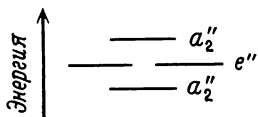
14. Наблюдали, что в некоторых координационных комплексах *цис*-бутадиена длина связи между вторым и третьим углеродными атомами значительно меньше, чем длина обычной одинарной связи. Чтобы объяснить укорочение связи, было высказано предположение о возможности обратного акцептирования электронной плотности металла π^* -орбиталью бутадиена. Упражнение позволит ближе познакомиться с химией этого лиганда.

- а. Проведите простые расчеты по методу Хюккеля для π -орбиталей *цис*-бутадиена. Установите энергии орбиталей симметрии π . (Указание. Положите $y = x^2$.)
- б. Найдите симметрии π - и π^* -орбиталей.
- в. Ниже приведены коэффициенты молекулярных π -орбиталей:

	C_1	C_2	C_3	C_4
ψ_a	0,60	-0,37	-0,37	0,60
ψ_b	0,37	0,60	0,60	0,37
ψ_c	0,37	-0,60	0,60	-0,37
ψ_d	0,60	0,37	-0,37	-0,60

- 1) Отнесите каждую молекулярную орбиталь к какому-либо типу симметрии.
- 2) Разместите их в порядке возрастания энергии.
- г. Определите симметрии всех четырех однократно возбужденных состояний *цис*-бутадиена. Какие переходы являются разрешенными? Укажите их поляризацию.
- д. Переход низшей энергии $\pi \rightarrow \pi^*$ в *цис*-бутадиене наблюдается при $\lambda = 217$ нм. Рассчитайте β .
- е. Рассчитайте прядок 2,3-связи *цис*-бутадиена, а затем произведите тот же самый расчет с двумя дополнительными электронами на низшей π^* -орбитали. Согласуются ли ваши результаты с выводами относительно обратного π -связывания?
15. Для *транс*-бутадиена:
 - а. Определите симметрии молекулярных π -орбиталей.
 - б. Определите симметрии всех четырех однократно возбужденных состояний. Какие переходы разрешены? Укажите их поляризацию.

- в. Сравните результаты, полученные в пп. «а» и «б», с теми результатами, которые получены для *цис*-бутадиена. Приводят ли расчеты по методу Хюккеля к различным результатам для этих ротамеров?
16. Рассмотрите молекулярные π -орбитали иона NO_3^- , полученные из атомных p_z -орбиталей. Энергии и симметрии орбиталей основного состояния представлены ниже:



- а. Определите симметрии однократно возбужденных состояний.
- б. Какие электронные переходы являются разрешенными и почему?
- в. NO_3^- имеет четыре колебания симметрии A_1' , $2E'$ и A_2'' . В состоянии ли vibронное взаимодействие сделать запрещенные переходы разрешенными и почему?
17. Покажите, что для точечных групп D_4 , C_{3h} и T_d приведенные ниже утверждения эквивалентны.
- 1) Для того чтобы наблюдать круговой дихроизм, переход с основного состояния на возбужденное должен быть одновременно разрешен и по электрическому дипольному моменту, и по магнитному дипольному моменту. (Магнитный дипольный момент вдоль оси z преобразуется как вращение R_z вокруг оси z .)
 - 2) Для того чтобы наблюдать круговой дихроизм, молекула должна быть оптически активной.

6. КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ И ВРАЩАТЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИИ: ИНФРАКРАСНАЯ, КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ И МИКРОВОЛНОВАЯ

ВВЕДЕНИЕ

6.1. ГАРМОНИЧЕСКИЕ И АНГАРМОНИЧЕСКИЕ КОЛЕБАНИЯ

Как говорилось ранее (гл. 4), энергия квантов излучения в инфракрасном диапазоне сравнима с энергией колебательных переходов в молекулах. Начнем наше изложение с классического описания колебательного движения двухатомной молекулы. Представим двухатомную молекулу как две массы A и B , связанные между собой пружиной. На рис. 6.1,а показано равновесное состояние. При смещении A и B в новые положения A' и B' (как на рис. 6.1,б) возникает сила, стремящаяся вернуть массы в равновесное положение. Возвращающая сила пропорциональна смещению Δr , если ее моделировать пружиной, т. е.

$$f = -k\Delta r \quad (6.1)$$

Движение, происходящее после свободного смещения из положений A' и B' , называется *простым гармоническим движением*. Постоянная закона Гука для пружины в уравнении (6.1) k называется *силовой постоянной* молекулярной системы, удерживаемой химической связью.

Потенциальная энергия V системы из двух колеблющихся атомов, связанных химической связью, выражается формулой

$$V = \frac{1}{2}kX^2$$

где X — смещение масс из их равновесных положений. Графиком зависимости потенциальной энергии системы от расстояния между массами x является парабола, симметричная относительно вертикальной оси, проходящей через точку минимума, соответствующую равновесному междядерному расстоянию r_e (см. рис. 6.2). Силовая постоянная является мерой кривизны потенциальной кривой вблизи r_e .

Классическая пружинная модель молекулы неверна, поскольку молекулярная система не может иметь непрерывный спектр энергетических состояний, но может занимать только дискретные квантованные энергетические уровни. Квантовомеханический подход к молекулярной системе дает следующее уравнение для разрешенных энергетических состояний молекулы, являющейся простым гармоническим осциллятором:

$$E_v = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (6.2)$$

где v — целое число 0, 1, 2, ..., называемое колебательным квантовым числом различных состояний; E_v — энергия v -го состояния; h — постоянная Планка; ν — частота основного колебания (с^{-1}) (т. е. частота перехода из



Рис. 6.1. Изменение равновесного расстояния между двумя массами, связанными пружиной.

состояния с $v = 0$ в состояние с $v = 1$). Энергетические состояния гармонического осциллятора показаны на рис. 6.3.

Кривая потенциальной энергии реальной молекулы (см. рис. 5.1), показанная на рис. 6.2 штриховой линией, не является точной параболой. Уровни колебательной энергии этой молекулы показаны на рис. 5.1; расстояния между ними не одинаковы, как того требует уравнение (6.2),

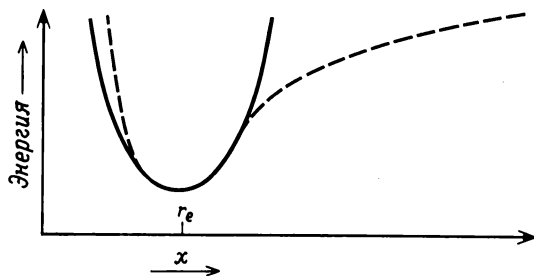


Рис. 6.2. Зависимость потенциальной энергии гармонического осциллятора (сплошная линия) и ангармонического осциллятора (штриховая линия) от расстояния x .

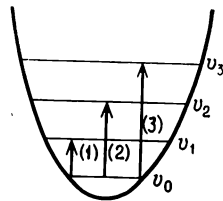


Рис. 6.3. Колебательные состояния нормальных колебаний гармонического осциллятора.

а уменьшаются. Сближение уровней объясняется тем, что молекула подвергается в большей степени ангармоническим, нежели гармоническим колебаниям, поскольку при больших смещениях возвращающая сила меньше, чем предсказывает уравнение (6.1). Отметим, что по мере того, как молекула приближается к пределу диссоциации, связь растягивается легче, чем это следует из функции гармонического осциллятора. Отклонение от гармоничности колебаний (ангармоничность) наблюдается во всех молекулах и становится тем больше, чем больше колебательное квантовое число. Как мы увидим дальше, для некоторых задач приближение гармонического осциллятора достаточно корректно (например, для описания основного колебания), по этой причине мы его здесь и ввели.

6.2. ПОГЛОЩЕНИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫМИ КОЛЕБАНИЯМИ — ПРАВИЛА ОТБОРА

При взаимодействии ИК-излучения с молекулой осциллирующая электрическая компонента поля взаимодействует с осциллирующим электрическим дипольным моментом молекулы. *Таким образом, чтобы молекула поглощала энергию инфракрасного излучения, при колебаниях молекулы должен меняться ее дипольный момент.* Следовательно, растяжение гомоядерной двухатомной молекулы не должно приводить к поглощению инфракрасного излучения. В соответствии с этим правилом отбора любое изменение величины или направления диполя в ходе колебания приводит к возникновению осциллирующего диполя, который может взаимодействовать с осциллирующей электрической компонентой инфракрасного излучения, что вызывает поглощение этого излучения. Примером колебания, которое приводит к изменению направления вектора диполя, является деформационное колебание $\text{N} - \text{C} - \text{H}$ молекулы HCN . В этом случае величина диполя меняется мало, но зато при изгибе молекулы заметно меняет направление вектор диполя.

Второе правило отбора для молекулярных колебаний, которое можно вывести, воспользовавшись приближением гармонического осциллятора, гласит, что при поглощении излучения могут реализоваться только переходы, для которых $\Delta v = +1$. Поскольку большинство молекул при комнатной температуре находится на колебательном уровне v_0 , большая часть переходов должна происходить из состояния v_0 в состояние v_1 . На рис. 6.3 этот переход показан стрелкой (1). Частота, соответствующая энергии указанного перехода, называется *основной частотой*. Если следовать этому второму правилу отбора, излучение с энергией, соответствующей переходам, указанным на рис. 6.3 стрелками (2) и (3), не должно вызывать переходы в молекуле. Однако большинство молекул, строго говоря, не являются гармоническими осцилляторами, поэтому второе правило отбора нарушается, и происходят переходы, показанные стрелками (2) и (3). Частота перехода, обозначенного стрелкой (2), примерно в два раза выше частоты основного перехода (1), в то время как частота перехода (3) примерно в три раза выше основной частоты. Переходы (2) и (3) носят название *первого* и *второго обертонов*. Интенсивность первого обертона часто на порядок ниже интенсивности основного перехода, а интенсивность второго обертона в свою очередь на порядок ниже интенсивности первого обертона.

6.3. СИЛОВАЯ ПОСТОЯННАЯ

Разность энергий ΔE между двумя соседними уровнями E_v и E_{v+1} для гармонического осциллятора выражается по уравнению

$$\Delta E = \left(\frac{h}{2\pi} \right) \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2} \quad (6.3)$$

где k — валентная силовая постоянная, а μ — приведенная масса [$\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$] двухатомной молекулы А — В. Энергия связана с частотой (гл. 4) выражением $\Delta E = h\nu = hc\bar{\nu}$. Символ ν будет в равной степени использоваться и для обозначения как частоты (с^{-1}), так и волнового числа (см^{-1}) с указанием при необходимости размерности. В молекуле HCl поглощение инфракрасного излучения с $\nu = 2890 \text{ см}^{-1}$ соответствует переходу из основного состояния в первое возбужденное колебательное состояние, которое характеризуется большей амплитудой и большей частотой валентного колебания Н — Cl. Если пересчитать ν в ΔE , из уравнения (6.3) можно получить для этого колебания $k = 4,84 \cdot 10^5 \text{ дин/см}$ или $4,84 \text{ мдин/Å}$.

Валентные силовые постоянные для различных двухатомных молекул, представленные в табл. 6.1, рассчитаны из уравнения (6.3), выведенного на

Таблица 6.1

Валентные силовые постоянные для различных двухатомных молекул, рассчитанные в приближении гармонического осциллятора

Молекула	$\nu, \text{см}^{-1}$	$k, \text{дин/см}$	Молекула	$\nu, \text{см}^{-1}$	$k, \text{дин/см}$
HF	3958	$8,8 \cdot 10^5$	Cl ₂	557	$3,2 \cdot 10^5$
HCl	2885	$4,8 \cdot 10^5$	Br ₂	321	$2,4 \cdot 10^5$
HBr	2559	$3,8 \cdot 10^5$	I ₂	213	$1,7 \cdot 10^5$
HI	2230	$2,9 \cdot 10^5$	CO	2143	$18,7 \cdot 10^5$
F ₂	892	$4,5 \cdot 10^5$	NO	1876	$15,5 \cdot 10^5$

* Данные получены методом комбинационного рассеяния.

основании приближения гармонического осциллятора. При использовании модели ангармонического осциллятора получаются несколько другие значения постоянных. Например, для молекулы HCl силовая постоянная равна $5,157 \cdot 10^5 \text{ дин/см}$. Последняя величина получается путем расчета ангармоничности из отклонения измеренных частот первого, второго и третьего обертонов от результатов умножения основной частоты на 2, 3 и 4 соответственно. Поскольку в больших молекулах, с которыми чаще всего приходится иметь дело, эти обертоны обычно не регистрируются, мы не будем вдаваться в детали расчета ангармоничности.

Силовые постоянные для некоторых других представляющих интерес валентных колебаний приведены в табл. 6.2. В случае молекул большего размера колебание, которое приводит к полосе поглощения в инфракрасном спектре, имеет довольно сложную природу. Поэтому мы не можем рассчитать силовую постоянную связи C=O, подставляя, например, «карбонильную частоту» сложной молекулы в уравнение (6.3). Эта мысль

будет пояснена в дальнейшем, а здесь мы просто обращаем внимание на этот важный момент. Силовые постоянные, приведенные в табл. 6.2, были выведены путем анализа нормальных координат, который несколько более подробно будет рассматриваться далее. Большую величину силовой постоянной часто интерпретируют как указание на более прочную связь,

Таблица 6.2

**Валентные силовые постоянные, рассчитанные
в приближении гармонического осциллятора**

Связь	k , дин/см	Связь	k , дин/см
$\geq C-C\equiv$	$4,5 \cdot 10^5$	$>C=O$	$12,1 \cdot 10^5$
$\geq C-C\equiv$	$5,2 \cdot 10^5$	$-C\equiv N$	$17,7 \cdot 10^5$
$>C=C<$	$9,6 \cdot 10^5$	$\equiv C-H$	$5,9 \cdot 10^5$
$-C\equiv C-$	$15,6 \cdot 10^5$	$\geq C-H$	$4,8 \cdot 10^5$

но между энергией диссоциации связи и ее силовой постоянной простого соотношения нет. Ранее мы определили силовую постоянную как меру кривизны потенциальной ямы вблизи равновесного межъядерного расстояния. Кривизна суть скорость изменения тангенса угла наклона, поэтому силовая постоянная — это вторая производная потенциальной энергии по расстоянию

$$k = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r^2} \right)_{r \rightarrow 0} \quad (6.4)$$

где V — потенциальная энергия, а r — отклонение межъядерного расстояния от равновесной величины, при которой $r = 0$. В более сложных молекулах r заменяется на составную координату q , описывающую данное колебание.

Тройные связи имеют силовые постоянные валентного колебания $(13-18) \cdot 10^5$, двойные связи $(8-12) \cdot 10^5$, а одинарные связи ниже $8 \cdot 10^5$ дин/см. Как правило, силовая постоянная для деформационных колебаний приблизительно в десять раз выше, чем для валентных колебаний.

Полосы поглощения в области $4000-600 \text{ см}^{-1}$ главным образом характеризуют и валентные, и деформационные колебания. Большая часть интенсивных полос поглощения в области свыше 2900 см^{-1} обусловлена валентными колебаниями атома водорода, связанного с атомом небольшой массы. По мере того как связь $X-H$ становится слабее, а атомная масса X возрастает, частоты снижаются. Валентные колебания тройных связей лежат в интервале $2000-2700 \text{ см}^{-1}$. Полосы поглощения в диапазоне $1500-1700 \text{ см}^{-1}$ приписывают валентным колебаниям двойных связей. Эти полосы легко опознать, что значительно облегчает идентификацию неизвестного соединения.

Частоты колебаний связи металл — лиганд обычно лежат в области ниже 400 см^{-1} и достигают дальнего инфракрасного диапазона. Отнести их очень трудно, поскольку в этом диапазоне лежат полосы деформации

ционных колебаний колец многих лигандов, маятниковых колебаний, а также колебаний решетки (колебаний, затрагивающих весь кристалл в целом).

Как показывает уравнение (6.3), приведенная масса оказывает большое влияние на частоту колебания. Если, например, связанный с углеродом водород заменить на дейтерий, *силовая постоянная изменится незначительно*, но изменение приведенной массы будет заметным. Из уравнения (6.3) следует, что при такой операции частота понизится примерно в $1/2$ раз: частота колебаний C—H и C—D пропорциональна $[12 \cdot 1/(12 + 1)]^{-1/2}$ и $[12 \cdot 2/(12 + 2)]^{-1/2}$ соответственно. Обычно частоты колебаний, в которых участвует водород, в 1,3—1,4 раза выше частот соответствующих колебаний дейтерированных молекул, что имеет большое практическое применение для их отнесения. Естественное присутствие изотопа ^{13}C в карбонилах металлов обнаруживает себя тем, что группы C \equiv O из-за разницы в приведенных массах (см. далее) дают две отдельные полосы валентных колебаний. Использование изотопов металлов также помогает подтвердить правильность отнесения полос, соответствующих колебаниям металл—лиганд [1].

КОЛЕБАНИЯ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

6.4. ПРАВИЛО $3N-6(5)$

Положения N атомов в молекуле можно описать набором декартовых координат, а для описания движения каждого атома вместе со всей молекулой требуются еще три координаты смещения. Поэтому говорят, что молекула имеет $3N$ степеней свободы. Некоторые комбинации этих индивидуальных степеней свободы соответствуют поступательному движению всей молекулы без изменения межатомных расстояний. Три такие комбинации суть компоненты x , y и z поступательного движения. Для нелинейной молекулы имеются еще три комбинации координат, которые соответствуют вращению молекулы вокруг главных ее осей. Таким образом, для нелинейной молекулы существует $3N-6$ нормальных колебаний, которые приводят к изменениям длин связей в молекуле или углов между связями. *Нормальные колебания представляют собой независимые повторяющиеся сами по себе движения молекулы.* Они соответствуют $3N-6$ степеням свободы, которые в отсутствие ангармоничности могут принимать энергию независимо одна от другой. *Эти колебания образуют базис для неприводимых представлений.* Поскольку молекула по существу не меняется при проведении над ней операции симметрии R , нормальное колебание $R\hat{Q}$ должно иметь ту же самую частоту, что и нормальное колебание \hat{Q} . Таким образом, если \hat{Q} не вырождено, то для всех $R\hat{Q} = \pm \hat{Q}$. Следовательно, \hat{Q} образует базис для одномерного представления в группе молекулярной симметрии. Можно показать, что вырожденные колебания преобразуются в соответствии с неприводимыми представлениями, размерность которых выше единицы. Положение центра масс молекулы

не меняется при колебаниях, связанных с нормальными колебаниями, не меняется при таких колебаниях и угловой момент. *Полное колебательное движение молекулы можно представить либо в виде одного колебания, либо в виде комбинации таких нормальных колебаний.*

Все колебания линейной молекулы можно разложить на $3N-5$ нормальных колебаний. Дополнительное колебание, наблюдаемое для такой

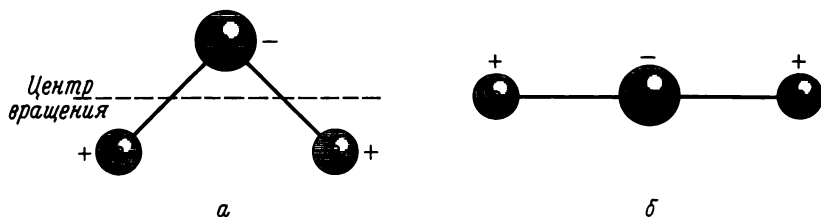


Рис. 6.4. Формы вращений и колебаний нелинейной (a) и линейной (b) молекул.

молекулы, показано на рис. 6.4, b , где знак плюс означает движение по направлению к плоскости бумаги, а знак минус — движение от плоскости бумаги. Для нелинейной молекулы аналогичное движение соответствует вращению (рис. 6.4, a), а для линейной — деформации связей, поэтому последняя молекула имеет дополнительное нормальное колебание ($3N-5$ для линейной молекулы по сравнению с $3N-6$ для нелинейной молекулы).

Как мы увидим в дальнейшем, во многих случаях необходимо знать, какие полосы соответствуют основным колебаниям.

6.5. ЭФФЕКТЫ, ВЫЗЫВАЮЩИЕ ПОЯВЛЕНИЕ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ

Согласно правилу $3N-6$, диоксид серы должен иметь три нормальных колебания, в спектре (табл. 6.3) полос больше трех. Три полосы, при 1361, 1151 и 519 см^{-1} , являются основными и называются полосами ν_3 , ν_1 и ν_2

Таблица 6.3

Инфракрасный спектр SO_2

$\nu, \text{см}^{-1}$	Отнесение	$\nu, \text{см}^{-1}$	Отнесение
519	ν_2	1871	$\nu_2 + \nu_3$
606	$\nu_1 - \nu_2$	2305	$2\nu_1$
1151	ν_1	2499	$\nu_1 + \nu_3$
1361	ν_3		

соответственно (рис. 6.5). Различные частоты основных колебаний обозначают ν_n ; эти обозначения нельзя путать с обозначениями ν_0 , ν_1 , ν_2 и т. д. различных колебательных уровней одного колебания молекулы. По соглашению, полносимметричное колебание высшей частоты обозначают

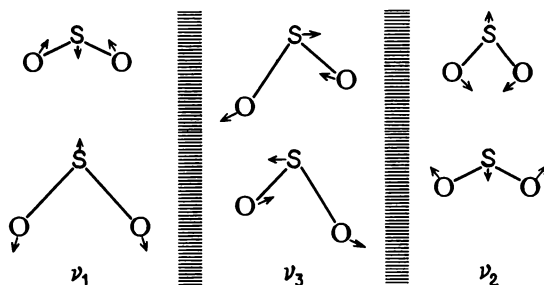


Рис. 6.5. Три основных колебания диоксида серы. (Величины амплитуд для наглядности преувеличены.)

как ν_1 , второе полносимметричное колебание высшей частоты имеет обозначение ν_2 и т. д. После отнесения симметричных колебаний переходят к рассмотрению высокочастотных асимметричных колебаний в порядке снижения их частоты. Исключение из этого правила делают для деформационного колебания линейной молекулы, которому приписывают символ ν_2 . Согласно другому общему соглашению, валентные колебания обозначают символом ν , деформационные колебания символом σ , деформационные внеплоскостные колебания символом π . Нижние индексы у этих символов a , s и d служат для обозначения асимметричного, симметричного и вырожденного колебаний соответственно.

Колебание ν_1 в молекуле SO_2 описывает *симметричное валентное колебание*, ν_3 — *асимметричное валентное колебание*, а ν_2 — *деформационное колебание* $\text{O} - \text{S} - \text{O}$. Как правило, асимметричные валентные колебания происходят при больших частотах, чем симметричные валентные колебания, а частоты валентных колебаний значительно превышают частоты деформационных колебаний. Сохранение молекулой положения своего центра масс при валентном колебании происходит за счет небольшого изменения валентного угла. Другие частоты полос поглощения обозначены в табл. 6.3, как указано в тексте. Частота обертона ν_1 , т. е. приблизительно $2\nu_1$, составляет 2305 см^{-1} . Полосы при 1871 и 2499 см^{-1} называют *сосставными*. Поглощение излучения с такими частотами приводит к одновременному возбуждению обоих колебаний. Полоса при 606 см^{-1} , называемая *разностной*, обусловлена переходом с состояния, в котором возбуждается колебание ν_2 , до состояния с возбуждением колебания ν_1 . Отметим, что мы отнесли все полосы в спектре SO_2 , а это удается редко. Как будет показано далее, для подтверждения правильности отнесения полос необходимо много различной информации, а также анализ нормальных координат.

Более сложным является случай молекулы CO_2 , для которой правило $3N-5$ предсказывает четыре основные частоты. Одиночная полоса появляется в результате двух вырожденных колебаний ν_2 (рис. 6.6), которые соответствуют деформационным колебаниям под прямым углом друг к другу. Позднее мы увидим, как симметрия помогает предсказать число вырожденных полос. В более сложных молекулах некоторые из основных частот могут быть вырожденными из-за случайного совпадения частот

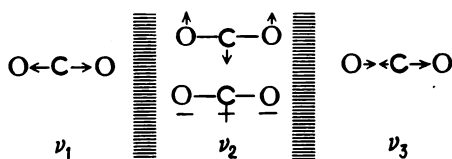


Рис. 6.6. Основные колебания диоксида углерода.

двух колебаний. Подобное явление значительно осложняет отнесение полос и предсказать его нелегко. Отнесение основных частот CO_2 более затруднительно, чем отнесение основных частот SO_2 , поскольку в инфракрасном спектре и спектре комбинационного рассеяния CO_2 значительно больше полос. Полосы при 2349 , 1340 и 667 см^{-1} отнесены к ν_3 , ν_1 и ν_2 соответственно. Монография Герцберга (см. список дополнительной литературы) дает полное представление о том, как проверить такое отнесение, и здесь мы воспроизводить этого не будем. В случае CO_2 наиболее интенсивные линии в спектре соответствуют трем основным частотам. В других случаях при основном колебании дипольный момент меняется незначительно, и интенсивность соответствующей полосы поглощения невелика (см. первое правило отбора).

Проведенное выше рассмотрение полосы при 1340 см^{-1} было упрощено. На самом деле она представляет собой интенсивный дублет с максимумами при 1286 и 1388 см^{-1} . Указанное расщепление обусловлено явлением, называемым *резонансом Ферми*. Обертон $2\nu_2$ ($2 \cdot 667 = 1334 \text{ см}^{-1}$) и основное колебание ν_1 имеют практически одну и ту же частоту. Эти два колебания взаимодействуют между собой по типу квантовомеханического резонанса, и частота одного из них повышается, тогда как частота другого понижается. Волновая функция, описывающая новые колебания, возникает из смешивания волновых функций двух колебательных состояний ν_1 и $2\nu_2$, что следует из *приближения гармонического осциллятора*. Мы не можем сказать, что одна полоса соответствует ν_1 , а другая $2\nu_2$, поскольку обе обусловлены смешиванием ν_1 и $2\nu_2$. Взаимодействие колебаний объясняет также высокую интенсивность полосы, которая в отсутствие взаимодействия должна быть слабым обертоном ($2\nu_2$). Интенсивность основной полосы распределяется между двумя результирующими полосами, поэтому обе полосы содержат часть основного колебания.

Наличие резонанса Ферми иногда можно зарегистрировать и в более сложных молекулах путем исследования их дейтерированных про-

изводных или при съемке спектров в различных растворителях. Поскольку для взаимодействия колебаний в резонансе Ферми требуется, чтобы они имели очень близкие частоты, то спектр изменится, если частота одного из взаимодействующих колебаний из-за дейтерирования или эффекта растворителя изменится, а частота второго колебания останется неизменной. В таком случае два колебания перестанут быть эквивалентными, и слабый обертона превратится в слабую полосу или вообще исчезнет из спектра. Другие условия, выполнение которых необходимо для проявления резонанса Ферми, будут рассмотрены в разделе, посвященном влиянию симметрии.

6.6. НОРМАЛЬНО-КООРДИНАТНЫЙ АНАЛИЗ* И ОТНЕСЕНИЕ ЛИНИЙ

Отнесение основных частот осложняют вырождение частот колебаний, лежащие вне измерительного диапазона прибора, низкая интенсивность основных полос, обертоны, составные полосы, разностные полосы и резонанс Ферми. Для простых молекул задачу отнесения иногда можно решить с помощью метода, который носит название *нормально-координатного анализа*. Нормально-координатный анализ включает решение классической механической задачи для колеблющейся молекулы при определенном виде функции потенциальной энергии (обычно поля валентных сил). Подробности этих расчетов выходят за рамки нашего обсуждения [2,3], но краткое описание нормально-координатного анализа поможет читателю оценить его значение и накладываемые на него ограничения. Кроме того, следует познакомить читателя с некоторыми идеями, которые будут использоваться в дальнейшем. Прочитав этот раздел, читатель все еще не сможет проводить нормально-координатный анализ, но, надеюсь, будет иметь некоторое представление о тех моментах, которые входят в этот анализ.

Точно так же, как электронная энергия и электронные волновые функции молекулы связаны секулярным детерминантом и секулярными уравнениями (гл. 3), так и колебательные энергии, колебательные волновые функции и силовые постоянные связаны секулярным детерминантом и рядом секулярных уравнений. Ниже записан секулярный колебательный детерминант (см. его вывод в работах [2,3]):

$$\begin{vmatrix} F_{11} - (G^{-1})_{11}\lambda & F_{12} - (G^{-1})_{12}\lambda & \dots & F_{1n} - (G^{-1})_{1n}\lambda \\ \vdots & & & \vdots \\ F_{n1} - (G^{-1})_{n1}\lambda & F_{n2} - (G^{-1})_{n2}\lambda & \dots & F_{nn} - (G^{-1})_{nn}\lambda \end{vmatrix} = 0$$

Здесь $\lambda = 4\pi^2\nu^2$, где ν — частота колебаний (отметим сходство $G\lambda$ -члена с энергетическим членом при расчетах молекулярных орбиталей). Этот

* Другое его название — анализ нормальных колебаний. — Прим. перев.

параметр известен всем, кто занимается экспериментальным отнесением нормальных колебаний к полосам поглощения в спектре. Базисом для расчета колебаний служит аналог базиса из атомных орбиталей, используемых в расчетах МО,—совокупность внутренних координат молекулы, выраженных через $3N-6$ смещений атомов, L . Три такие координаты, необходимые для описания нормальных колебаний молекулы воды, показаны на рис. 6.7. В высокосимметричных больших молекулах выбор внутренних координат может привести к лишним координатам. Для

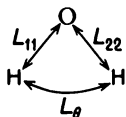


Рис. 6.7. Внутренние координаты молекулы H_2O .

получения базиса размерностью $3N-6$ выбираются векторы внутреннего смещения для изменения длины каждой связи молекулы, а затем — *независимые* валентные углы. Нормальное колебание является некоторой комбинацией базисных координат внутренних смещений, а из волновой колебательной функции следует, какой вид имеет эта комбинация (снова напомним о сходстве нормального колебания с электронной волновой функцией молекулы, состоящей из атомных орбиталей базиса). В приведенном выше секулярном детерминанте F_{11} представляет собой силовую постоянную валентного колебания связи $\text{O}-\text{H}$ вдоль координаты L_{11} ; F_{22} — силовая постоянная валентного колебания вдоль L_{22} и F_θ связана с изгибом по L_θ . Недиagonalный элемент F_{21} в секулярном колебательном детерминанте называется *силовой постоянной взаимодействия*. Он указывает, как взаимодействуют два изолированных валентных колебания. Например, при однократном смещении вдоль L_{22} будет искажаться связь вдоль L_{11} , минимизируя потенциальную энергию напряженной молекулы. F_{21} , грубо говоря, пропорциональна смещению связи вдоль L_{22} , являющемуся результатом минимизации энергии молекулы после смещения вдоль L_{11} . Взаимодействие частично зависит от изменения прочности связи вдоль L_{22} по мере регибридизации кислорода при растяжении связи вдоль L_{11} . F_{ij} не обязательно идентична F_{ji} .

Потенциальная энергия колебаний описывается матричным элементом F , а кинетическая энергия — матричным элементом G . Если известны массы атомов, расстояния между атомами и углы между связями *, то потенциальную энергию молекулы можно точно рассчитать по формулам Вильсона, Децуи и Кросса [2]. Матрица F симметрична. На практике единственными неизвестными в секулярном детерминанте являются силовые постоянные, поэтому их можно определить. (Теперь задача отличается от задачи расчета молекулярных орбиталей.)

* Расчет матрицы G для изогнутой молекулы XY_2 подробно описан в работе [18] разд. I-11, к которой мы и отсылаем интересующегося деталями читателя.

Приведенный выше секулярный детерминант можно записать в виде матрицы

$$|F - G^{-1}\lambda| = 0$$

Если умножить его на G , то получим

$$|GF - E\lambda| = 0 \quad (6.5)$$

где E — единичная матрица. Кроме того, матрица G имеет свойство исключать λ из недиагональных элементов секулярного детерминанта. Теперь необходимо решить

$$\begin{vmatrix} G_{11} & \cdots & G_{1n} \\ \vdots & & \vdots \\ G_{n1} & & G_{nn} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} F_{11} & \cdots & F_{1n} \\ \vdots & & \vdots \\ F_{n1} & & F_{nn} \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1 & \cdots & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & & 1 & & \\ 0 & & & & 1 \end{vmatrix} \lambda = 0$$

где известны как элементы G , так и λ . Как правило, существует n известных значений λ , удовлетворяющих этому уравнению. Трудность нормально-координатного анализа для большинства молекул состоит в том, что неизвестных силовых постоянных больше, чем частот. Для молекулы воды матрица силовых постоянных имеет размерность 3×3 , и на три частоты приходится четыре неизвестных*. Если продейтерировать молекулу воды, в спектре появятся новые частоты, но силовые постоянные не изменятся. Можно изучить также молекулы воды, содержащие изотопы ^{16}O , ^{17}O и ^{18}O . Проблема здесь состоит в том, получим мы или нет новые, достаточно отличающиеся уравнения для того, чтобы существовало единственное имеющее смысл решение. (Эта проблема аналогична проблеме K^{-1} и ϵ , рассмотренной в гл. 4. Две параллельные или почти параллельные линии проблему не решают, даже если в последнем случае ЭВМ и находит минимум.) В простых молекулах провести нормально-координатный анализ обычно нетрудно, но для более сложных молекул результатам анализа доверять нельзя, если только не приведены погрешности расчетов и некоторый статистический критерий, подтверждающий корректность проведенной операции. Последнее легко осуществить с помощью корреляционной матрицы, которая показывает, насколько хорошо коррелируют отдельные силовые постоянные. Если в работе не приведена корреляционная матрица, то не все согласится с результатами, полученными при анализе силовых постоянных.

Допустим, что мы провели нормально-координатный анализ молекулы $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{X}$. Мы должны иметь 30 координат внутренних смещений ($3N-6$) и матрицу 30×30 силовых постоянных, т.е. много силовых постоянных. Благодаря симметрии можно уменьшить размерность этой матрицы, поскольку некоторые постоянные взаимодействия должны быть равны нулю (см. далее), но тем не менее остаются некоторые приближения, без которых нельзя решить задачу. При анализе можно допустить,

* Это следует из симметрии молекулы воды.

что валентное колебание карбонильной группы настолько отличается по частоте от других колебаний, что его можно рассматривать независимо [4]. Это утверждение эквивалентно тому, что валентное колебание связи металл — углерод не влияет на колебание $C - O$, и равноценно тому, что мы положим все постоянные взаимодействия колебания $C \equiv O$ с другими колебаниями равными нулю. В результате возникает блок 5×5 полного секулярного детерминанта силовых постоянных. Теперь для решения задачи используются соединения с другими изотопами C и O . При более строгом анализе [5] оказалось, что постоянные взаимодействия колебаний $M - C$ и $C - O$, координаты которых находятся в *транс*-положении одна относительно другой, имеют значительную величину.

Коттон и Крейханцель [4] произвольно приняли любую силовую постоянную F_{trans} взаимодействия карбонильных групп, которые находятся в *транс*-положении друг к другу, как равную $2F_{cis}$, где F_{cis} — постоянная взаимодействия для *цис*-групп. В результате для многих карбонильных соединений число неизвестных и число частот стало сравнимым. Джонс [5] провел более строгий анализ этой проблемы и предположил, что на систему, которой занимались Коттон и Крейханцель, следует наложить более жесткие ограничения. При более полном исследовании было показано, что F_{cis} значительно больше F_{trans} . В другом подходе, который должен облегчить нормально-координатный анализ для решения задачи в более сложной системе, используются силовые постоянные, взятые из простых, но похожих систем.

Рассмотрим далее простую систему, которая, как мы предполагаем, может при нормально-координатном анализе дать разумные значения силовых постоянных. Эти значения можно подставить в приведенные выше матрицы G и F , и тогда секулярные уравнения записываются в виде произведения на матрицу базиса L внутренних смещений, т. е.

$$|GF - E\lambda_n| |L| = 0 \quad (6.6)$$

Для воды F имеет размерность 3×3 , G — 3×3 и E представляет собой единичную матрицу 3×3 ; размерность L 3×1 (L_{11} , L_{22} и L_{33}), а λ_n — это собственные значения, для которых нужно определить нормальные колебания. Значения энергии теперь подставляются непосредственно. Матричное умножение дает тогда вклад базиса (т. е. вклад индивидуальных внутренних смещений) в колебательную волновую функцию нормального колебания, соответствующего этой частоте. Для молекулы воды эта операция осуществляется три раза, что приводит к волновым функциям трех нормальных колебаний:

$$\begin{aligned} \psi_1 &= NL_0 + N'(L_{11} + L_{22}) \quad N \gg N' \\ \psi_2 &= N(L_{11} + L_{22}) + N'L_0 \\ \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(L_{11} - L_{22}) \end{aligned}$$

Первые две имеют симметрию A_1 , а последняя — симметрию B_1 .

Для двухатомной молекулы (например, HCl) все приведенные выше матрицы имеют размерность 1×1 , и из уравнения (6.6) следует, что

$$F_{11}G_{11} - \lambda = 0$$

где матричный элемент G — это приведенная масса, а единственной неизвестной является F_{11} . После перегруппировки получаем, что

$$\frac{F_{11}}{\mu_{\text{HCl}}} = 4\pi^2\nu^2$$

или

$$\nu = \sqrt{\frac{F_{11}}{4\pi^2\mu}} \quad (6.7)$$

Сходство этого уравнения с уравнением (6.3) очевидно, если заменить ΔE на $h\nu$. Теперь мы видим, что из уравнения (6.3) можно рассчитать величину силовой постоянной связи только в двухатомной, а не в более сложной молекуле. Как правило, в *больших молекулах* наблюдаемая частота соответствует сложному колебанию, которое зависит от силовых постоянных нескольких связей. При расчете более сложных колебаний необходимо получить несколько силовых постоянных и указать точно форму каждого нормального колебания в терминах внутренних координат. Например, для воды внутренние координаты, показанные на рис. 6.7, комбинируют с образованием нормальных колебаний, которые аналогичны по форме колебаниям молекулы SO_2 , представленным на рис. 6.5. Этого и следовало ожидать, поскольку координаты внутренних смещений (которые имеют один и тот же вид для SO_2 и H_2O) могут образовывать базис для полного представления за счет проведения над ними операций симметрии точечной группы. Разложение полного представления приводит к симметрии неприводимых представлений, которые в этом случае являются нормальными колебаниями. Для молекулы воды полное представление, полученное при проведении операций симметрии точечной группы C_{2v} над внутренними смещениями, показано на рис. 6.7; оно имеет вид $3 \ 1 \ 3 \ 1$ (угол θ не меняется под действием σ_v или C_2). Разложение полного представления приводит к $2A_1 + B_1$. Далее к этому базису точно так же, как и к базису из АО, можно применить проекционные операторы:

$$\begin{aligned} \hat{P}(A_1) L_{11} &\approx L_{11} + L_{22} \\ \hat{P}(A_1) L_{\theta} &\approx L_{\theta} \\ \hat{P}(B_1) L_{11} &\approx L_{11} - L_{22} \end{aligned} \quad (6.8)$$

Эта задача служит прекрасной иллюстрацией аналогии, существующей между симметрией в проблеме молекулярных орбиталей и в проблеме колебаний.

Матрица, обратная матрице силовых постоянных, есть матрица постоянных податливости [6]. Диагональная постоянная податливости

является мерой смещения координаты под действием наложенной на эту координату силы, если другие координаты имеют возможность меняться для минимизации энергии. Использование постоянных податливости вместо силовых постоянных имеет определенные преимущества, и об этом читатель может узнать из соответствующих литературных источников [6].

6.7. КОНЦЕПЦИЯ ГРУППОВЫХ КОЛЕБАНИЙ И ЕЕ НЕДОСТАТКИ

Идея, что мы можем наблюдать в спектре сложной молекулы полосы поглощения различных функциональных групп или приписывать наблюдаемые полосы различным функциональным группам, называется концепцией *групповых колебаний*. Этот подход возник из экспериментального наблюдения, что многие функциональные группы поглощают в узкой области спектра независимо от строения молекулы, в которую эти группы входят. Например, в молекуле ацетона * одно из нормальных колебаний представляет собой движение, растягивающее связь C—O, к которому в незначительной степени подмешиваются другие движения молекулы. Аналогичным образом можно рассматривать колебания метильной группы как независимые от движений карбонильной группы. Обнаружено, что валентное колебание карбонильной группы в различных молекулах характеризуется полосой, лежащей приблизительно при 1700 см^{-1} . Как мы увидим в разделе, посвященном применению инфракрасной спектроскопии, положение этой полосы слегка варьирует ($\pm 150\text{ см}^{-1}$), что обусловлено изменением массы группировки, к которой присоединена карбонильная группа, ее индуктивным эффектом сопряжения. Метильная группа имеет пять характеристических полос поглощения: две полосы в области $3000\text{—}2860$ (асимметричное и симметричное валентные колебания), одну в области $1470\text{—}1400$ (асимметричное деформационное колебание), одну в области $1380\text{—}1200$ (симметричное деформационное колебание) и одну в области $1200\text{—}800\text{ см}^{-1}$ (маятниковое колебание, в котором метильная группа поворачивается относительно связи C—C, участвуя в движении, подобном движению кресла-качалки). Согласно концепции групповых колебаний, молекула рассекается на группы и колебаниям каждой группы приписывают одну или несколько полос в спектре. С помощью такого подхода были идентифицированы многие функциональные группы известных соединений. К сожалению, в сложных молекулах существует много перекрывающихся групповых колебаний, и отнесение полос в спектрах становится трудным делом. Эту проблему можно решить экспериментально. Дейтерирование вызывает сдвиги полос колебаний, в которых участвуют атомы водорода (например, валентные и деформационные колебания C—H, O—H или N—H), с коэффициентом 1,3—1,4. Если спектр соединения снимать в растворителе,

* Эта молекула была проанализирована в нормальных координатах.

способном к образованию водородной связи, или в присутствии растворителей кислотного характера, то происходят характеристические сдвиги, облегчающие отнесение полосы некоторых функциональных групп (например, $C=O$).

Следует указать на ограничения, налагаемые на концепцию групповых колебаний; с их помощью можно распознать некорректную интерпретацию результатов исследования инфракрасных спектров. Концепция групповых колебаний подразумевает, что колебания данной группы относительно не зависят от остальной части молекул, что невозможно, если центр масс остается на прежнем месте. Все ядра молекулы должны синхронно участвовать в ее гармонических колебаниях, проявляющихся в нормальных колебаниях. Из предыдущего раздела следует, что концепция групповых колебаний приемлема в том случае, если волновая функция нормального колебания зависит в основном (на 80—90%) от внутреннего смещения, в котором участвует данная группа, т. е. групповое колебание есть основная координата внутреннего смещения. Это будет происходить в том случае, когда свойства симметрии молекулы ограничивают возможности комбинации координат внутренних смещений группы с координатами других внутренних смещений; например, L_a в молекуле воды не может давать вклада в асимметричное валентное колебание B_1 . Если колебательные движения по двум координатам внутренних смещений значительно различаются по энергии, тогда недиагональные постоянные взаимодействия малы, эти две координаты внутренних смещений в колебательных волновых функциях не смешиваются в достаточной степени, и колебания могут рассматриваться независимо, т. е. как групповые колебания. Это условие эквивалентно сделанному нами допущению, когда для получения матрицы 5×5 мы рассматривали колебания карбонильной группы в $M(CO)_5X$ независимо.

Если атомы молекулы имеют одинаковую массу и связаны между собой связями сопоставимой длины (например, одинарными связями, как в $BF_3 \cdot NH_3$), все нормальные колебания будут смесями координат нескольких внутренних смещений. Например, в спектре $BF_3 \cdot NH_3$ невозможно найти полосу валентного колебания $B-N$, поскольку отсутствует нормальное колебание, соответствующее преимущественно этому виду движения. В таком случае говорят, что различные групповые колебания взаимодействуют. Этот термин просто обозначает ситуацию, при которой для описания нормального колебания, соответствующего данной полосе поглощения, очень грубая концепция групповых колебаний не применима. Из этого обсуждения читатель должен понять разницу между взаимодействиями колебаний и резонансом Ферми или составными линиями.

В свете данного обсуждения интересно рассмотреть молекулу HCN , поскольку чистые валентные колебания $C-H$ и $C-N$ в ней очень близки по энергии. Групповые валентные колебания $C-H$ и $C-N$ в молекуле $H-C-N$ взаимодействуют. Полоса поглощения, приписываемая валентному колебанию $C-H$, на самом деле до некоторой степени зависит и от колебания $C-N$; то же самое справедливо относительно полосы,

приписываемой валентному колебанию $C-N$. Следовательно, наблюдаемые частоты нельзя рассматривать как относящиеся к чистому колебанию $C-H$ и чистому колебанию $C-N$. Подтвердить это могут результаты исследований дейтерированной молекулы, из которых следует, что замена H на D влияет на частоту полосы, которую в противном случае можно было бы приписать валентному колебанию $C-N$. Эта полоса лежит при 2089 см^{-1} в спектре $H-C-N$ и при 1906 см^{-1} в спектре молекулы $D-C-N$. Уравнение (6.3) предсказывает, что дейтерирование оказывает незначительное влияние на частоту колебания $C-N$, поскольку приведенная масса $C-N$ меняется мало. Единственное, что может изменить частоту колебания $C-N$, — это взаимодействие колебаний $C-D$ и $C-N$. При дейтерировании колебание $C-H$ с частотой 3312 см^{-1} переходит в колебание $C-D$ с частотой 2629 см^{-1} . Поскольку частота колебания $C-D$ ближе к частоте колебания $C-N$, чем частота колебания $C-H$, в дейтерированном соединении взаимодействие выражено сильнее. Из-за различия в симметрии нормальных колебаний деформационное колебание $C-D$ не может взаимодействовать с «валентным колебанием $C-N$ ».

Теперь понятно, что заключение относительно прочности связи $C-H$, сделанное на основании сравнения частоты валентных колебания $C-H$ в молекуле $H-CN$ и в других молекулах, будет неверным. Для такого сравнения необходимо пользоваться величинами, полученными с помощью нормально-координатного анализа различных соединений.

В качестве другого примера трудностей, встречающихся при интерпретации частот колебаний, рассмотрим валентное колебание карбонильной группы для ряда соединений. Полоса поглощения этой группы для F_2CO , Cl_2CO и Br_2CO лежит при 1928 , 1827 и 1828 см^{-1} соответственно [7]. На основании этих данных может возникнуть желание интерпретировать значительное увеличение силовой постоянной $C=O$ в F_2CO с точки зрения высокой электроотрицательности фтора. Однако нормально-координатный анализ показывает [7], что колебания $C=O$ и $C-F$ взаимодействуют и валентное колебание $C=O$ содержит значительный вклад колебания $C-F$. Частота нормального колебания $C=O$ выше, чем следовало бы ожидать для валентного колебания изолированной группы с той же силовой постоянной. Соответственно снижается частота валентного колебания $C-F$. Поскольку атомы хлора и брома тяжелее, их вклад в валентное колебание карбонильной группы меньше. Нормально-координатный анализ показывает, что силовая постоянная $C=O$ для F_2CO , Cl_2CO и Br_2CO составляет соответственно $12,85$, $12,61$ и $12,83\text{ мдин/Å}$.

Нормально-координатный анализ и изучение инфракрасных спектров кетонов с изотопами ^{12}C , ^{13}C , ^{16}O , ^{18}O , H и D , в которых с карбонильной группой связана этильная, показывают, что полоса при 1750 см^{-1} , приписываемая валентному колебанию $C=O$, соответствует нормальному колебанию, которое состоит примерно на 75% из валентного колебания $C=O$ и на 25% из валентного колебания $C-C$. Об этих примерах нельзя забывать при интерпретации частот инфракрасных спектров с использованием электронных эффектов. Необходимо сравнивать силовые по-

стоянные, полученные с помощью нормально-координатного анализа, а не непосредственно из частот спектра. К сожалению, надежных силовых постоянных известно немного.

СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

6.8. ВВЕДЕНИЕ

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) имеет дело с колебательными и вращательными переходами, и в этом отношении она напоминает инфракрасную спектроскопию. Поскольку правила отбора в ИК- и КР-спектроскопии различны, информация, полученная с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния, часто дополняет информацию,

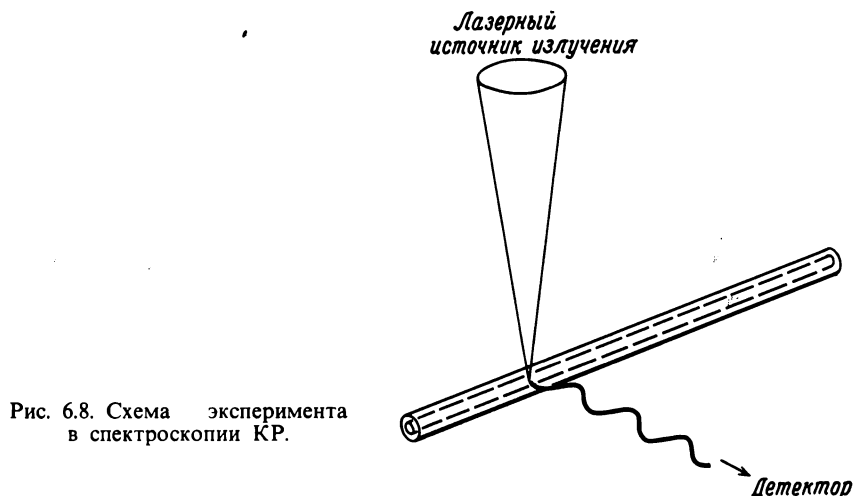


Рис. 6.8. Схема эксперимента в спектроскопии КР.

полученную из исследований инфракрасных спектров, что дает исследователю интересные структурные данные.

В спектроскопии комбинационного рассеяния образец облучают монохроматическим пучком света и измеряют свет, рассеянный под прямым углом к направлению падающего света (рис. 6.8). В этом методе используются источники монохроматического света, к числу которых относится лазер. Ячейки для образцов имеют различную конструкцию; единственным требованием для них является возможность измерений под прямым углом к падающему свету. В качестве ячейки может, например, служить капилляр, изображенный на рис. 6.8. Осложняющими факторами могут быть как поглощение монохроматического света, приводящее к разложению образца, так и флуоресценция. Эти трудности сводятся до минимума путем выбора подходящей линии газового лазера: гелий-не-

оновый лазер дает линию при 6328 Å (красную), аргонный лазер — линии при 4579, 4658, 4765, 4880, 4915 и 5145 Å (зелено-голубую) (обычно используются линии Ar^+ при 4880 и 5145 Å), а криптоновый лазер — линии при 5682 и 6471 Å. Применение лазеров на красителях с подстройкой еще больше расширяет диапазон длин волн. Узкополосные фильтры пропускания для каждой лазерной линии снижают влияние большого числа лазерных сателлитов. Обсуждение различных аспектов измерений с использованием лазеров содержится в работе [11].

Нам хотелось бы знать, как наблюдать колебательные переходы при облучении образца источником видимого или ультрафиолетового света.

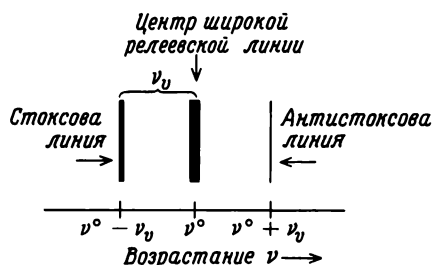


Рис. 6.9. Линии, наблюдаемые в спектре КР.

При так называемом релеевском рассеянии квант падающего света с частотой ν^0 и энергией $h\nu^0$ сталкивается с молекулой и рассеивается с той же частотой. Если молекула находится в поле действия электрического вектора излучения, при этом индуцируется дипольный момент D , а электроны вынуждены осциллировать с той же частотой, что и частота излучения. Осциллирующий диполь излучает энергию во всех направлениях и отвечает за релеевское рассеяние. Если при облучении фотон действительно поглощается, а затем вновь испускается, то это явление носит название флюоресценции. Таким образом, различие между рассеянием и флюоресценцией имеет тонкий характер и определяется временем жизни частиц, образовавшихся в ходе столкновения фотона с молекулой.

Описанный выше процесс рассеяния соответствует упругому столкновению фотона с молекулой. При неупругом столкновении, комбинационном рассеянии, молекула в основном колебательном состоянии получает энергию от рассеиваемого фотона, возбуждающего ее до более высокого колебательного состояния. Энергия рассеиваемого кванта теперь составляет $h(\nu^0 - \nu_v)$. Рассеянный свет, регистрируемый под прямым углом к падающему, характеризуется частотой $\nu^0 - \nu_v$ так называемых стоксовых линий, показанных на рис. 6.9. Измеренная частота ν_v идентична частоте инфракрасного света, возбуждающего это колебание, если бы оно было активным в инфракрасном спектре.

Молекула в колебательно-возбужденном состоянии с $v=1$ может столкнуться с квантом падающего света, имеющего частоту ν^0 , и, отдав ему энергию $h\nu_v$, вернуться в основное состояние. После рассеяния энергия фотона составляет $h(\nu^0 + \nu_v)$, что соответствует частоте $\nu^0 + \nu_v$. Спект-

ральная линия с этой частотой называется антистоксовой линией (рис. 6.9). По установлении распределения Больцмана молекул в состоянии с $v = 1$ оказалось меньше, чем в состоянии с $v = 0$, поэтому интенсивность антистоксовых линий значительно ниже, чем стоксовых.

Как релеевское, так и комбинационное рассеяние света являются относительно неэффективными процессами. В виде релеевского рассеяния проявляется только около 10^{-3} интенсивности падающего света и только около 10^{-6} — в виде комбинационного рассеяния. Поэтому эксперименты по рассеянию света требуют очень интенсивных источников излучения. Необходимую интенсивность обеспечивают лазеры (~ 100 мВт на ~ 1 Вт энергии), дающие хорошие спектры даже при очень маленьких образцах.

6.9. ПРАВИЛА ОТБОРА В СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

В спектроскопии комбинационного рассеяния молекулы взаимодействуют с электромагнитным излучением через индуцируемый осциллирующий дипольный момент или, точнее говоря, через осциллирующую молекулярную поляризуемость. Интенсивность I рассеянного света ν_s является функцией поляризуемости α_{ij} молекулы и для произвольно ориентированных молекул твердого вещества выражается как

$$I = \frac{2^7 \pi^5}{3^2 c^4} I_0 \nu_s^4 \sum_{ij} \alpha_{ij} \quad (6.9)$$

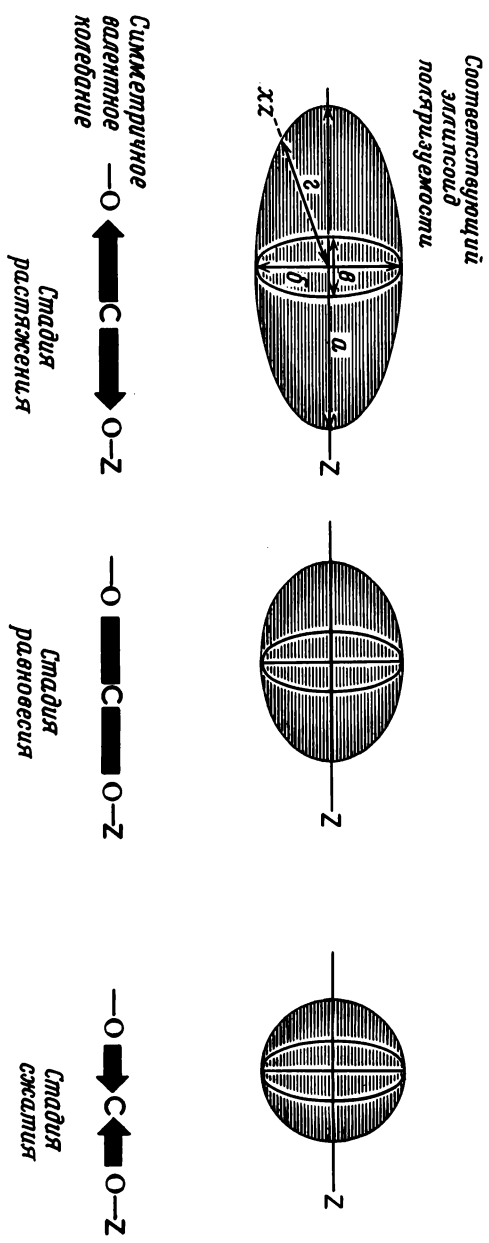
где I_0 — интенсивность падающего света, а α_{ij} — элемент тензора молекулярной поляризуемости. Молекулярную поляризуемость можно изобразить в виде эллипсоида, а изменение в поляризуемости (как, например, при симметричном валентном колебании молекулы CO_2) схематически представить с помощью рис. 6.10.

Если молекула находится в статическом электрическом поле, ядра притягиваются к отрицательному полюсу, а электроны — к положительному, что приводит к возникновению в молекуле дипольного момента. Если D — индуцированный дипольный момент, а E — напряженность электрического поля, поляризуемость α определяется по уравнению

$$D = \alpha E \quad (6.10)$$

Величина поляризуемости зависит от ориентации связей в молекуле по отношению к направлению вектора электрического поля, т. е. поляризуемость анизотропна. Для большинства молекул поляризуемость — тензорный параметр. Индуцированный дипольный момент молекулы зависит от ориентации молекулы относительно направления поля, поэтому он является вектором с составляющими D_x , D_y и D_z . Физически тензор поляризуемости можно представить в виде эллипсоида (рис. 6.10), и его девять компонент описываются матрицей 3×3 . Индуцированный дипольный

Рис. 6.10. Изменение поляризуемости молекулы CO_2 при различных смещениях атомов в ходе симметричного валентного колебания. Двусторонние стрелки указывают a — ось z эллипсоида; b — ось x ; θ — ось y ; z — ось xz .



момент связан с тензором поляризуемости следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} D_x &= \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z \\ D_y &= \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z \\ D_z &= \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z \end{aligned} \quad (6.11)$$

Из этих уравнений следует, что если поместить молекулу в электрическое поле так, чтобы оси эллипсоида были направлены между осями декартовой системы координат, тогда компонента x индуцированного дипольного момента будет зависеть от величины напряженности электрического поля вдоль оси y , поскольку существует компонента поляризуемости вдоль xy , взаимодействующая с E_y и дающая вклад в изменение дипольного момента вдоль оси x . То же самое справедливо для взаимодействия E_z с α_{xz} . Запишем уравнения (6.11) в матричном виде:

$$\begin{bmatrix} D_x \\ D_y \\ D_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}$$

Для оптически неактивной молекулы тензор симметричен, и

$$\alpha_{xy} = \alpha_{yx}^*$$

Если мы выберем подходящим образом оси, то можно провести преобразование, которое приведет записанный выше тензор к диагональному виду. Новые оси носят название главных осей тензора поляризуемости, имеющего компоненты $\alpha_{x'x'}$, $\alpha_{y'y'}$ и $\alpha_{z'z'}$, след которого равен следу тензора в исходной системе координат.

С точки зрения квантовой механики поляризуемость молекулы под действием электромагнитного излучения в направлении ij выражается как

$$(\alpha_{ij})_{mn} = \frac{1}{h} \sum_e \left[\frac{(M_j)_{me} (M_i)_{en}}{\nu_e - \nu_0} + \frac{(M_i)_{me} (M_j)_{en}}{\nu_e + \nu_s} \right] \quad (6.12)$$

где m и n относятся к начальному и конечному состояниям молекулы, а e обозначает возбужденное состояние. M_i и M_j — моменты переходов электрических диполей вдоль i и j , тогда как ν_e — энергия перехода до e , а ν_0 и ν_s — частоты падающего и рассеянного света.

Как уже упоминалось ранее, правила отбора для спектроскопии комбинационного рассеяния отличаются от правил отбора для инфракрасной спектроскопии. Для того чтобы колебание было активным в спектроскопии комбинационного рассеяния, изменение в поляризуемости молекулы при колебательном движении не должно быть нулевым в равновесном положении нормального колебания, т.е.

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right)_{r_e} \neq 0 \quad (6.13)$$

где α — поляризуемость, а r — расстояние вдоль нормальной координаты. Если график зависимости поляризуемости α от расстояния вдоль нормальной координаты от точки r_e , соответствующей равновесному положению, имеет вид, изображенный на рис. 6.11,а, колебание в спектре КР будет активным. Если график зависимости имеет вид, изображенный на

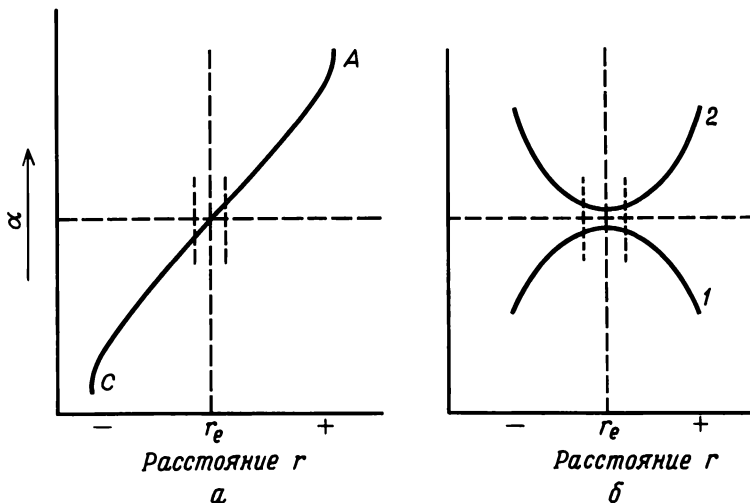


Рис. 6.11. Поляризуемость как функция расстояния для некоторых гипотетических молекул.

рис. 6.11,б (кривые 1 или 2), $\partial\alpha/\partial r$ в точке, соответствующей равновесному расстоянию r_e , или вблизи нее равно нулю, и колебание в спектре комбинационного рассеяния будет неактивным.

Небольшие амплитуды, которыми обычно характеризуется колебание, варьируют в интервале между штриховыми линиями на оси расстояния по обе стороны от нулевой точки. Как можно видеть на рис. 6.11,а, в этой области колебание сопровождается заметным изменением поляризуемости, тогда как на рис. 6.11,б поляризуемость в указанном интервале практически не меняется. Поэтому правило отбора, выраженное уравнением (6.13), часто формулируют следующим образом: *для того чтобы колебание в спектре комбинационного рассеяния было активным, оно должно сопровождаться изменением поляризуемости молекулы.*

Полносимметричное валентное колебание молекулы CO_2 изображено на рис. 6.10. Точки A и C на рис. 6.11,а соответствуют положениям максимального и минимального растяжения связей при этом колебании; они характеризуют структуры, поляризованные соответственно в большей и меньшей степени, чем равновесная структура. График зависимости α от r для симметричного колебания представлен на рис. 6.11,а. Изменение поляризуемости асимметричного колебания характеризуется одной из кривых на рис. 6.11,б. Очевидно, что это колебание в спектре комбина-

ционного рассеяния неактивно. В данном случае инфракрасная активность в точности противоположна активности комбинационного рассеяния. Как правило, для молекул, обладающих центром симметрии, основные линии, общие и для инфракрасного спектра, и для спектра комбинационного рассеяния, отсутствуют. Такое утверждение имеет большое значение для определения структуры. Если одна и та же линия поглощения обнаружена и в инфракрасном спектре, и в спектре комбинационного рассеяния, можно с уверенностью сказать, что исследуемая молекула не имеет центра симметрии. Возможно, что для молекулы без центра симметрии идентичные линии в обоих спектрах не удастся обнаружить потому, что одна из них в одном из спектров имеет низкую интенсивность.

Цель настоящего обсуждения заключается в качественном описании правил отбора для спектроскопии комбинационного рассеяния. Часто при исследовании трудно сказать о том, какова форма кривой поляризуемости для данного колебания. Поэтому пользоваться кривой поляризуемости труднее, чем правилом отбора по дипольному моменту в инфракрасной спектроскопии. Позднее будет показано, какую информацию можно получить из таблиц характеров и симметрии об активности колебаний в спектре комбинационного рассеяния и инфракрасном спектре. Пока же, подводя черту под обсуждением, скажем, что для того, чтобы колебание в спектре комбинационного рассеяния было активным, форма, размер или ориентация эллипсоида должны меняться в ходе колебания, как это показано на рис. 6.11,а.

6.10. ПОЛЯРИЗОВАННЫЕ И ДЕПОЛЯРИЗОВАННЫЕ ЛИНИИ В СПЕКТРЕ КР

Ценную информацию можно также получить путем изучения поляризованных компонент линий в спектрах комбинационного рассеяния. Для того чтобы понять, как могут поляризоваться стоксовы линии, рассмотрим предварительно эксперимент с рассеянием поляризованного излучения. На рис. 6.12 изображено взаимодействие x -поляризованного излучения с молекулой, имеющей тензор изотропной поляризуемости. Осцилляции, индуцированные в молекуле, происходят в той же самой плоскости, в которой лежит вектор напряженности электрического поля, и имеют z -компоненту, обозначенную двухконцевой стрелкой. Испускаемое вдоль оси x излучение оказывается поляризованным в плоскости xz . Поскольку α изотропна, положение вектора индуцированного диполя не меняется при вращении молекулы, и в результате излучается только свет, рассеянный в плоскости xz . Если в качестве источника света использовать излучение, поляризованное в плоскости xy , индуцированные диполи молекулы с изотропной поляризуемостью должны осциллировать параллельно оси x . На рис. 6.13 ось x перпендикулярна плоскости бумаги. Вдоль оси x свет не излучается, поскольку индуцированный диполь молекулы осциллирует параллельно оси x для всех ее ориентаций.

Как следует из проведенного выше обсуждения, даже в том случае, когда излучение источника не поляризовано, излучение, рассеиваемое мо-

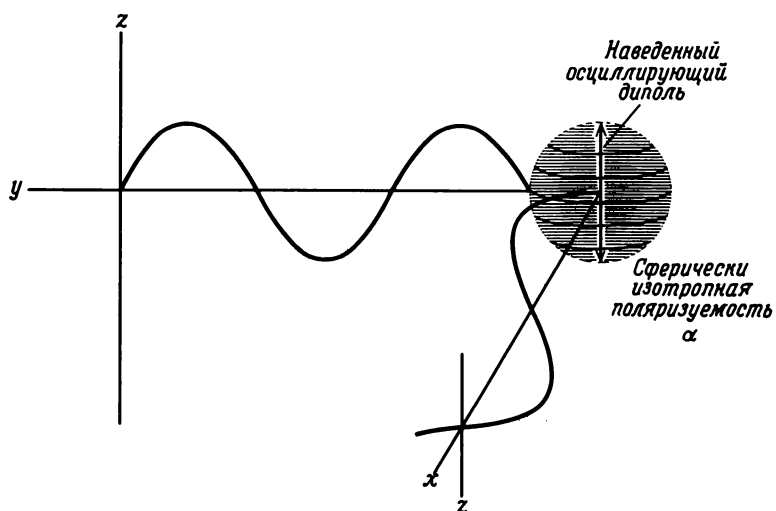


Рис. 6.12. Комбинационное рассеяние поляризованного в плоскости yz излучения, приводящее при изотропной поляризуемости к xz -поляризованному излучению.

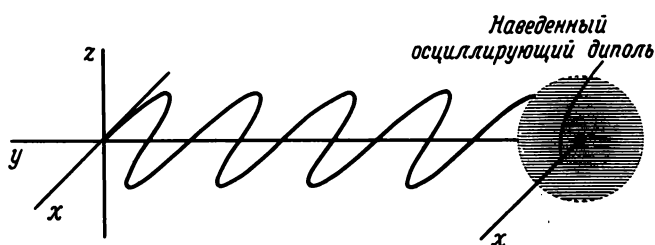


Рис. 6.13. Комбинационное рассеяние поляризованного в плоскости xy излучения при изотропной поляризуемости не дает ни x -, ни y -компоненты рассеянного излучения.



Рис. 6.14. Комбинационное рассеяние неполяризованного излучения при тензоре анизотропной поляризуемости.

лекулой с изотропной α , будет поляризовано, поскольку x_y -компонента отсутствует.

Как показано на рис. 6.14, тензор поляризуемости обычно анизотропен. Поэтому индуцированный дипольный момент не лежит в плоскости колебания электрического вектора, а ориентирован в направлении наибольшей поляризуемости. Электрический вектор рассеянного света колеблется в той же плоскости, что и вектор индуцированного диполя. По мере вращения молекулы ориентация дипольного момента относительно оси x меняется. Поэтому в рассеянном свете появятся две компоненты, x_z и x_y , которые вызовут *деполяризацию* излучения. Даже если падающее излучение поляризовано, тензор анизотропной поляризуемости приведет к деполяризованному излучению. На практике используется поляризованное излучение лазерного источника света, а измерения поляризации рассеянного света производят вдоль оси x .

Приведенные выше соображения справедливы в случае стоксовых линий, для которых обнаружено, что *полносимметричное колебание приводит к поляризованным линиям рассеянного света, а колебание более низкой симметрии дает деполяризованный рассеянный свет. Этим фактом можно воспользоваться для определения того, имеет ли данное колебание симметрию A_1* . Таким образом, с помощью анализатора можно установить, что рассеянное стоксово излучение, направленное вдоль оси x , разделяется на две поляризованные компоненты: на излучение, поляризованное в плоскости x_y , и на излучение, поляризованное в плоскости zx . Излучение, направленное вдоль оси x и поляризованное в плоскости x_y , поляризовано параллельно направлению падающего света, а компонента, поляризованная в плоскости xz , поляризована перпендикулярно направлению падающего света. *Отношение деполяризации ρ определяется как отношение интенсивностей I параллельно y (\parallel) и перпендикулярно z (\perp) поляризованных компонент стоксовой линии:*

$$\rho = \frac{I_{y(\parallel)}}{I_{z(\perp)}} \quad (6.14)$$

Те линии в спектре, для которых $\rho = 3/4$, называются деполяризованными; они соответствуют колебаниям молекулы, не являющимся полносимметричными. Те линии, для которых $0 < \rho < 3/4$, называются поляризованными. Чтобы линии были поляризованными, колебания молекулы должны преобразовываться как A_1 . После обсуждения аспектов симметрии станет более понятно, как использовать эту информацию для отнесения линий.

6.11. СПЕКТРОСКОПИЯ РЕЗОНАНСНОГО КР

По мере того как частота возбуждающего лазерного излучения приближается к частоте разрешенного электронного перехода, в исследуемой молекуле в спектре КР наблюдается заметное увеличение интенсивности линий тех нормальных колебаний, которые являются вибронно активными в данном электронном переходе [12]. Этот факт можно использовать

двойко: во-первых, благодаря увеличению интенсивности линий для изучения материалов, доступных лишь в небольших концентрациях, и, во-вторых, учитывая то, что усиливается интенсивность лишь тех колебаний, которые находятся у центра перехода сложной молекулы. Наибольшее число примеров применения спектроскопии резонансного комбинационного рассеяния связано с усилением полносимметричных колебаний в случае интенсивных электронных переходов. Известно несколько примеров, в которых вибронно разрешенные электронные переходы увеличивают интенсивность линий КР неполносимметричных колебаний, делая их вибронно разрешенными.

Возможно, что резонансное комбинационное рассеяние зависит более чем от одного электронного перехода, результатом чего является усложнение только что описанного подхода, основанного на свойствах симметрии. Изучая интенсивность линий резонансного КР как функцию частоты возбуждающего лазерного излучения, можно определить, затронут ли один (так называемый механизм *A*) или два (механизм *B*) электронных перехода. Интенсивность данной линии пропорциональна квадрату частотного фактора *F*. Для двух указанных выше механизмов были предложены соответственно уравнения (6.15) и (6.16):

$$F_A = \frac{v^2(v_e^2 + v_0^2)}{(v_e^2 - v_0^2)^2} \quad (6.15)$$

где v_e — частота электронного перехода, v_0 — частота излучения источника и $v = v_0 - \Delta v_{m,n}$ ($\Delta v_{m,n}$ равна частоте колебательного перехода), и

$$F_B = \frac{2v^2(v_e v_s + v_0^2)}{(v_e^2 - v_0^2)(v_s^2 - v_0^2)} \quad (6.16)$$

где v_e и v_s — частоты двух затронутых электронных переходов, а другие члены имеют тот же самый смысл, что и в уравнении (6.15). Недавно было предложено большое число других механизмов и соответствующих им уравнений.

Пример увеличения интенсивности [13] в результате эффекта резонансного комбинационного рассеяния показан на рис. 6.15. На рис. 6.15,а представлен типичный электронный спектр хромофора гема, а на рис. 6.15, б — параллельная и перпендикулярная компоненты спектра резонансного комбинационного рассеяния $5 \cdot 10^{-4}$ М раствора оксигемоглобина. Без резонансного увеличения интенсивности, вызванного возбуждающим излучением длиной волны 568 нм, при такой концентрации вещества зарегистрировать спектр комбинационного рассеяния вообще не удалось бы. Буквы *dp* обозначают деполяризованную линию (отношение деполяризации 3/4), буква *p* — поляризованную линию, а буквы *ip* — линию, для которой отношение деполяризации выше единицы (т.е. рассеянное излучение поляризовано перпендикулярно падающему). Для полосы *ip* необходимо, чтобы тензор рассеяния был антисимметричным ($\alpha_{ij} = -\alpha_{ji}$), что возможно в том случае, когда v_0 и v_e близки между собой.

Если частота возбуждаемой линии значительно отличается от частоты электронного перехода, отношение депolarизации не превышает $3/4$. Элементы тензора рассеяния, обозначенные символом α , нельзя путать с элементами рассмотренного ранее тензора поляризуемости.

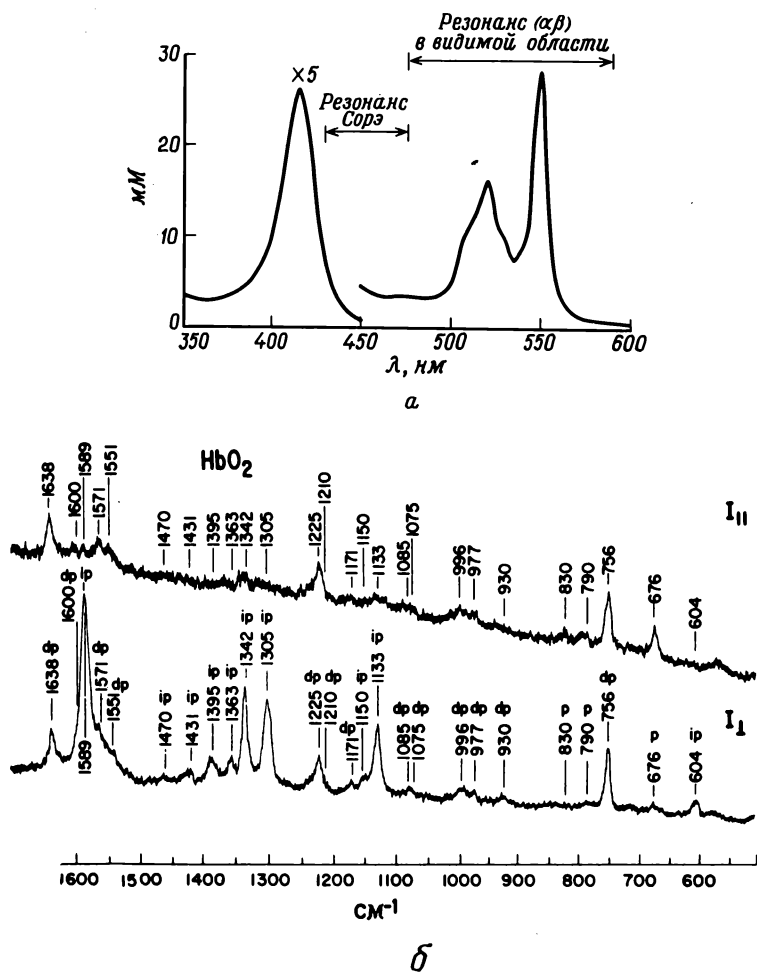


Рис. 6.15. *a* — хромофоры гемов, поглощающие в ультрафиолетовом (резонанс Сорэ) и видимом диапазонах (α — β) спектра. Спектр ферроцитохрома *c*; *b* — спектр резонансного комбинационного рассеяния оксигемоглобина. Направление и вектор поляризации падающего лазерного излучения перпендикулярны направлению распространения рассеянного излучения. Рассеянное излучение разделено на перпендикулярную (\perp) и параллельную (\parallel) компоненты по отношению к вектору поляризации падающего света. Возбуждающее излучение для HbO_2 имеет длину волны 568,2 нм (5682 Å). Концентрация HbO_2 составляет около $5 \cdot 10^{-3}$ М. [Данные *Spiro T.G., Strickas T.C., Proc. Natl. Acad. Sci.*, **69**, 2622 (1972).]

Отнесение линий в спектре КР гема было проведено в соответствии с отнесением электронных переходов.

Для того чтобы определить локальную симметрию гема, рассматривали [13] спектральные характеристики, общие для многих гемопротейдов, а также отношения деполяризации.

При анализе оксигемитрина методом резонансного КР для усиления валентных колебаний $O-O$ -связи использовали [14] полосу переноса заряда кислород \rightarrow железо при 5000 \AA . Были обнаружены две частоты КР при 844 ($\rho = 0,33$) и 500 см^{-1} ($\rho = 0,4$). В присутствии $^{18}O_2$ полосы сдвигаются соответственно до 798 и 478 см^{-1} . В спектре дезоксигенированного протеина эти полосы не появляются. Полоса при 844 см^{-1} была приписана валентному колебанию $O-O$ -связи, которое не взаимодействует ни с какими другими колебаниями молекулы, поскольку при замене изотопа ^{16}O на ^{18}O наблюдается полоса предсказанной частоты (796 см^{-1}). Полоса при 500 см^{-1} приписана валентному колебанию $Fe-O-O$. Спектр говорит о существовании только одного типа комплекса с O_2 .

СИММЕТРИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОЛЕБАНИЙ

6.12. ЗНАЧЕНИЕ НОМЕНКЛАТУРЫ, ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ДЛЯ ОПИСАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ КОЛЕБАНИЙ

В настоящем разделе мы снова вернемся к обозначениям колебаний A_1 и A_2 и т. д. Если колебание симметрично по отношению к оси вращения высшего порядка, его обозначают буквой A , а если оно антисимметрично относительно этой оси, то для его обозначения используют букву B . Буквой E обозначают дважды вырожденное колебание, а буквой T — трижды вырожденное колебание (в колебательной спектроскопии T обычно заменяют на F). Нижние индексы g и u служат для обозначения симметрии относительно инверсии через центр симметрии только в случае молекул, имеющих этот элемент симметрии. Если колебание симметрично относительно горизонтальной плоскости симметрии, его помечают одним штрихом, тогда как антисимметрию относительно этой плоскости — двумя штрихами. Нижние индексы 1 и 2 (как в A_1 и A_2) говорят о симметрии и антисимметрии относительно оси второго порядка, перпендикулярной главной оси.

6.13. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СИММЕТРИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЧИСЛА ПОЛОС В ИК-СПЕКТРЕ И СПЕКТРЕ КР, СООТВЕТСТВУЮЩИХ АКТИВНЫМ КОЛЕБАНИЯМ

В данном разделе мы займемся отнесением $3N - 6$ (или $3N - 5$ для линейной молекулы) колебаний молекулы к различным неприводимым представлениям точечной группы молекулы. Далее воспользуемся этой

информацией для определения вырожденности и числа активных колебаний в ИК-спектре и спектре КР. Посмотрим, как это можно сделать на примере возможных структур SF_4 (C_{2v} , C_{3v} и T_d), изображенных на рис. 6.16.

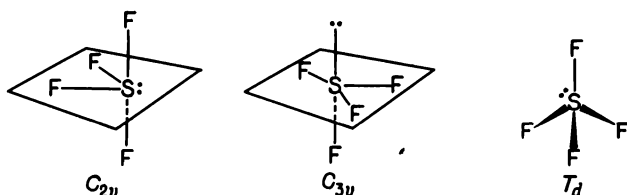


Рис. 6.16. Некоторые возможные структуры SF_4 .

Прежде всего рассмотрим структуру C_{2v} . Система координат x , y , z связана с каждым атомом, и с помощью таблицы характеров (табл. 6.4) переходим к определению полного представления в этом базисе.

Мы знаем, что если атом движется под действием операции симметрии, его вклад в полное представление равен нулю, поэтому мы должны рассматривать координаты x , y и z только неподвижных атомов. При

Таблица 6.4

Таблица характеров C_{2v}^a

	E	C_2	$\sigma_{v(xz)}$	$\sigma'_{v(yz)}$	
A_1	1	1	1	1	$z, \alpha_{xz}, \alpha_{yz}, \alpha_{zz}$
A_2	1	1	-1	-1	R_z, α_{xy}
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y, α_{xz}
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x, α_{yz}

^a Ось x перпендикулярна плоскости плоской молекулы.

операции E ни один из атомов, ни одна из координат не смещается, что дает $\chi_T(E) = 15$. При операции C_2 не движется только атом серы, но тем не менее координаты x и y атома серы дают в полное представление вклад, равный -1 , тогда как вклад координаты z равен $+1$. В результате $\chi_T(C_2) = -1$. Атом серы и два атома фтора не движутся при отражении от плоскости σ_{xz} , как это происходит с двумя другими атомами фтора. Отражение меняет знак y атома серы, тогда как вклады x и z составляют $+1$. То же самое справедливо и для других незатронутых атомов фтора, поэтому $\chi_T(\sigma_{v(xz)}) = 3$. Отражение от плоскости yz меняет знак координаты x всех трех атомов, которые остаются на месте, но не меняет координаты y или z , что дает $\chi_T(\sigma'_{v(yz)}) = 3$. Суммируя результаты, мы получаем

$$\chi_T = 15 \quad -1 \quad 3 \quad 3$$

Разложим полное представление следующим образом:

для E	для C_2	для $\sigma_{v(xz)}$	для $\sigma'_{v(yz)}$	
---------	-----------	----------------------	-----------------------	--

$$n^{A_1} = \frac{1}{4} [1 \cdot 1 \cdot 15 + 1 \cdot 1 \cdot (-1) + 1 \cdot 1 \cdot 3 + 1 \cdot 1 \cdot 3] = 5$$

$$n^{A_2} = \frac{1}{4} [1 \cdot 1 \cdot 15 + 1 \cdot 1 \cdot (-1) + 1 \cdot (-1) \cdot 3 + 1 \cdot (-1) \cdot 3] = 2$$

$$n^{B_1} = \frac{1}{4} [1 \cdot 1 \cdot 15 + 1 \cdot (-1) \cdot (-1) + 1 \cdot (-1) \cdot 3 + 1 \cdot 1 \cdot 3] = 4$$

$$n^{B_2} = \frac{1}{4} [1 \cdot 1 \cdot 15 + 1 \cdot (-1) \cdot (-1) + 1 \cdot 1 \cdot 3 + 1 \cdot (-1) \cdot 3] = 4$$

Полученные $n^{A_1} = 5$, $n^{A_2} = 2$, $n^{B_1} = 4$ и $n^{B_2} = 4$ представляют собой $3N$ степеней свободы пятиатомной структуры C_{2v} .

Для получения общего числа колебаний необходимо вычесть три поступательные и три вращательные степени свободы (что приводит к $3N - 6$ для нелинейной молекулы). Поступательное движение вдоль оси x может быть изображено лежащей на этой оси стрелкой. Оно, как мы видим из таблицы характеров C_{2v} , принадлежит к типу B_1 . Аналогично поступательное движение вдоль осей y и z преобразуется как типы A_1 и B_2 . Вращения вокруг осей x , y и z обозначают символами R_x , R_y и R_z соответственно; они принадлежат к типам A_2 , B_1 и B_2 . Эти шесть степеней свободы ($1A_1$, $1A_2$, $2B_1$ и $2B_2$) вычитают из представления всех степеней свободы, что приводит к $n^{A_1} = 4$, $n^{A_2} = 1$, $n^{B_1} = 2$ и $n^{B_2} = 2$, соответствующим девяти колебаниям, предсказываемым правилом $3N - 6$.

Теперь мы имеем типы симметрии, к которым принадлежит $3N - 6$ колебаний SF_4 , если структура последней C_{2v} . Четыре из них суть A_1 , один A_2 , два B_1 и два B_2 . Далее необходимо определить, какие из этих колебаний активны в спектре КР, а какие в ИК-спектре. Для того чтобы произошел основной переход при поглощении электромагнитного излучения в инфракрасном диапазоне, один из трех интегралов

$$\int \psi_v^0 \hat{x} \psi_v^{ex} d\tau, \int \psi_v^0 \hat{y} \psi_v^{ex} d\tau, \int \psi_v^0 \hat{z} \psi_v^{ex} d\tau \quad (6.17)$$

должен быть отличен от нуля, т.е. принадлежать к типу A_1 . Операторы \hat{x} , \hat{y} и \hat{z} соответствуют ориентации вектора напряженности электрического поля относительно декартовой молекулярной системы координат. Такой оператор идентичен тому оператору, который рассматривался в главе, посвященной электронной абсорбционной спектроскопии. Поскольку все колебательные волновые функции основного состояния относятся к типу A_1 (если необходимо, перечитайте гл. 4, посвященную атомным и молекулярным переходам), это равнозначно существованию компоненты оператора диполя перехода \hat{x} , \hat{y} или \hat{z} той же самой симметрии, что и ψ_{vib} , в которой полное колебательное возбужденное состояние для основного перехода имеет ту же самую симметрию, что и возбужденное нормальное

колебание. Поэтому основное колебание активно в ИК-спектре, если возбужденное нормальное колебание принадлежит к одному из неприводимых представлений, соответствующих векторам x , y и z , и неактивно в противном случае.

Для того чтобы колебание было активным в спектре КР, необходимо, чтобы один из интегралов типа

$$\int \psi_v^0 \hat{P} \psi_v^{ex} d\tau \quad (6.18)$$

был бы отличен от нуля, т. е. подынтегральное выражение относилось к типу A_1 . Здесь оператор \hat{P} суть одна из квадратичных форм векторов x , y и z (т. е. x^2 , y^2 , z^2 , xy , yz , xz) в простом виде или в виде комбинации (т. е. $x^2 - y^2$). Симметрии этих функций указаны в таблицах характеров против их неприводимых представлений. Поскольку квадратичные формы являются компонентами тензора поляризуемости, мы можем установить следующее правило: основной переход активен в спектре КР, если соответствующее нормальное колебание принадлежит к тому же неприводимому представлению, что и одна или несколько компонент тензора поляризуемости.

Для структуры C_{2v} SF_4 колебания A_1 , B_2 и B_1 активны в ИК-спектре, тогда как колебание A_2 неактивно (ни один из векторов x , y и z не имеет симметрию A_2). В спектре следует ожидать появления восьми линий: $4A_1$, $2B_1$ и $2B_2$. Все девять основных колебаний активны в спектре КР и четыре колебания A_1 поляризованы.

Если осуществить описанную выше операцию со структурой T_d SF_4 , получится полное представление $\chi_T = 15(E) 0(8C_3) 3(6\sigma_d) - 1(6S_4) - 1(3S_2^2) = 3C_2$. Разлагая его, получаем:

$$n^{A_1} = \frac{1}{24} [1 \cdot 1 \cdot 15 + 8 \cdot 1 \cdot 0 + 6 \cdot 1 \cdot 3 + 6 \cdot 1 \cdot (-1) + 3 \cdot 1 \cdot (-1)] = 1$$

$$n^{A_2} = \frac{1}{24} [1 \cdot 1 \cdot 15 + 8 \cdot 1 \cdot 0 + 6 \cdot (-1) \cdot 3 + 6 \cdot (-1) \cdot (-1) + 3 \cdot 1 \cdot (-1)] = 0$$

$$n^E = \frac{1}{24} [1 \cdot 2 \cdot 15 + 8 \cdot (-1) \cdot 0 + 6 \cdot 0 \cdot 3 + 6 \cdot 0 \cdot (-1) + 3 \cdot 2 \cdot (-1)] = 1$$

$$n^{T_1} = \frac{1}{24} [1 \cdot 3 \cdot 15 + 8 \cdot 0 \cdot 0 + 6 \cdot (-1) \cdot 3 + 6 \cdot 1 \cdot (-1) + 3 \cdot (-1) \cdot (-1)] = 1$$

$$n^{T_2} = \frac{1}{24} [1 \cdot 3 \cdot 15 + 8 \cdot 0 \cdot 0 + 6 \cdot 1 \cdot 3 + 6 \cdot (-1) \cdot (-1) + 3 \cdot (-1) \cdot (-1)] = 3$$

Таблица характеров T_d показывает, что три поступательных движения относятся к типу T_2 , а три вращения — к типу T_1 . Поскольку T_1 и T_2 трехкратно вырождены, для исключения трех поступательных и трех вращательных степеней свободы из суммы степеней свободы необходимо вычесть только по одному из них. К типам A_1 , E и $2T_2$ принадлежит всего девять колебаний, что согласуется с правилом $3N - 6$. Шесть колебаний T_2 (два трижды вырожденных набора) активны в ИК-спектре и дают две

спектральные полосы, соответствующие основным колебаниям. В спектре КР активны все колебания, что дает четыре спектральные полосы, соответствующие основным колебаниям. Из этих четырех полос поляризована полоса колебания A_1 . Нетрудно показать, что в ИК-спектре SF_4 симметрии C_{3v} имеется шесть линий (три A_1 и три E), а в спектре КР — шесть линий (три A_1 и три E), три из которых поляризованы (A_1).

Установлено, что в истинном спектре SF_4 имеется пять инфракрасных линий основных колебаний и пять линий комбинационного рассеяния, одна из которых поляризована. Результаты, приведенные в табл. 6.5, исключают возможность существования структуры T_d и говорят в пользу структуры C_{2v} или C_{3v} . Этот пример наглядно показывает, что число

Таблица 6.5

Активные колебания, ожидаемые для различных конфигураций SF_4

	C_{2v}	T_d	C_{3v}	Обнаружено *
Колебания, активные в ИК-спектре	$8(4A_1, 2B_1, 2B_2)$	$2(2T_2)$	$6(3A_1, 3E)$	5 (или 7)
Колебания, активные в спектре КР	$9(4A_1, A_2, 2B_1, 2B_2)$	$4(A_1, E, 2T_2)$	$6(3A_1, 3E)$	5 (или 8)
Поляризованные колебания	$4(4A_1)$	$1(A_1)$	$3(3A_1)$	1

* Dodd R. E., Woodward L. A., Roberts H. L., Trans. Farad. Soc., 52, 1052 (1956).

наблюдаемых в спектре полос основных колебаний может быть меньше числа полос, разрешенных по симметрии. Если отделить обертоны и составные линии, то среди оставшихся полос нередко не удается обнаружить полосы, принадлежащие некоторым из «активных» основных колебаний вследствие их низкой интенсивности.

Читатель может проверить результаты, сведенные в табл. 6.5, обратившись к таблице характеров, данной в приложении I, и используя описанную выше процедуру. Детальный анализ формы линий и отнесения частот позволяют сделать вывод, что с наблюдаемым спектром лучше всего согласуется структура C_{2v} . В пользу этой структуры говорят и результаты исследования молекулы SF_4 другими физическими методами.

Результаты анализа структур $CHCl_3$ и $CDCl_3$ с привлечением симметрии, приведенные в табл. 6.6, будут рассмотрены вкратце, поскольку заложены в этом анализе принципы уже описаны ранее. Правило $3N-6$ предсказывает девять нормальных колебаний. Точно так же, как и в случае структуры C_{3v} , SF_4 , из полного представления следует, что эти девять колебаний состоят из трех типов A_1 и трех типов E , т. е. из шести основных колебаний. Все они активны в инфракрасном ИК-спектре и спектре КР, а три основных колебания A_1 будут давать в спектре КР поляризованные линии. Наблюдаемые частоты, приписанные основным колебаниям, приведены в табл. 6.6. Эти данные показывают, что полосы при

3033, 667 и 364 см^{-1} относятся к полносимметричным колебаниям (тип A_1), линии которых в спектре КР поляризованы. Указанные колебания помечают как ν_1 , ν_2 и ν_3 соответственно. Другие три полосы относятся к типу E ; они лежат соответственно при 1205, 760 и 260 см^{-1} и обозначаются как ν_4 , ν_5 и ν_6 . Отметим, что поскольку у этой молекулы нет центра симметрии, в ИК-спектре и спектре КР есть общие линии. Точная форма этих основных колебаний показана в приложении III. Полосы ν_1 и ν_4 характеризуют валентное и деформационное колебания $C-H$ соответственно.

Таблица 6.6

Инфракрасные основные частоты и основные частоты комбинационного рассеяния $CHCl_3$

Колебания, активные в ИК-спектре $CHCl_3$, см^{-1}	Колебания, активные в спектре КР $CHCl_3$, см^{-1}	Спектр КР $CDCl_3$, см^{-1}	Обозначение

Отметим, что дейтерирование оказывает заметное влияние на их частоты, но практически не влияет на частоты других колебаний. Колебания при 3033 и 1205 см^{-1} представляют собой почти чистые колебания $C-H$. Поскольку в движении участвуют очень легкие атомы водорода или дейтерия, для сохранения положения центра масс необходим лишь незначительный сдвиг в колебании $C-Cl$ (поэтому чистого поступательного движения молекулы не будет).

Все описанные выше операции достаточно просты и способны дать ценную информацию относительно структур простых молекул. Они широко используются на практике. Настоятельно рекомендуем читателю проделывать все упражнения, приведенные в конце главы.

Для отнесения колебаний спектроскописты часто применяют символы ν_n . Эти символы могут быть переведены на язык валентных, деформационных и крутильных колебаний, если обратиться к диаграмме приложения III или к монографии Герцберга (см. список общей литературы) и найти там молекулу аналогичной симметрии с одним и тем же числом атомов. Неприводимые представления данных нормальных колебаний можно определить из диаграмм с помощью метода, описанного в гл. 2.

6.14. ТРЕБОВАНИЯ ПО СИММЕТРИИ ДЛЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОЛЕБАНИЙ, СОСТАВНЫХ ЛИНИЙ И РЕЗОНАНСА ФЕРМИ

Существует несколько важных требований по симметрии применительно к правилам отбора для обертонов и составных линий. Их можно продемонстрировать на примере структуры D_{3h} молекулы BF_3 . Из таб-

лицы характеров D_{3h} следует, что симметричное валентное колебание ν_1 типа A'_1 неактивно в ИК-спектре (дипольный момент при этом колебании не меняется). Тип симметрии составной линии $\nu_1 + \nu_3$ (где ν_3 относится к типу E') определяется произведением $A'_1 \times E' = E'$. Составная линия активна в ИК-спектре. Колебание ν_2 имеет симметрию A''_2 и активно в ИК-спектре. Обертон $2\nu_2$ типа $A''_2 \times A''_2 = A'_1$ неактивен, а обертон $3\nu_2$ типа A''_2 наблюдается в ИК-спектре. Эти данные являются веским доводом в пользу постулированной вначале плоской структуры и демонстрируют требования по симметрии для обертонов и составных линий (напоминаем обсуждение разд. 6.5).

Для резонанса Ферми необходимо, чтобы взаимодействующие колебания имели один и тот же тип симметрии. Например, если $2\nu_2$ взаимодействует в резонансе Ферми с ν_1 , одно из неприводимых представлений произведения $2\nu_2$ должно быть тем же самым, что и представление ν_1 .

Мы уже упоминали о взаимодействии групповых колебаний в настоящей главе. Для того чтобы происходило такое взаимодействие, колебания должны иметь один и тот же тип симметрии. Например, в молекуле ацетилена симметричное валентное колебание $C-H$ и валентное колебание $C-C$ относятся к одному и тому же типу симметрии, и поэтому они сильно взаимодействуют. В результате такого взаимодействия наблюдаемое при замене H на D снижение частоты симметричного валентного колебания $C-H$ происходит в меньшей степени, чем ожидалось. Поскольку асимметричное валентное колебание $C-H$ и валентное колебание « $C-H$ » имеют различную симметрию, они не взаимодействуют, и дейтерирование оказывает обычное влияние на частоту асимметричного валентного колебания $C-D$ (наблюдается снижение частоты от 3287 до 2427 cm^{-1}).

6.15. МИКРОВОЛНОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Чисто вращательные переходы в молекуле могут быть вызваны излучением в дальнем инфракрасном и микроволновом диапазонах спектра. Измерения в микроволновом диапазоне позволяют исключительно точно определять частоту переходов. По сравнению с инфракрасным диапазоном спектра, где обычная точность измерений составляет около 1 cm^{-1} , в микроволновом диапазоне разрешение может достигать $10^{-8} cm^{-1}$. Большая ширина в сочетании с высоким разрешением и точностью ($10^{-8} cm^{-1}$) делают этот спектральный диапазон очень ценным для идентификации соединений. Имеется таблица частот [15, 16], которая включает 1800 линий, охватывающий диапазон в 200 000 МГц*, почти для 90 различных соединений. И только в 10 случаях две линии разделяет расстояние меньше чем 0,25 МГц.

Проведению исследований в микроволновом диапазоне мешают два ограничения. Во-первых, образец необходимо перевести в газообразное

* Волновое число 1 mm^{-1} эквивалентно частоте 299 800 МГц.

состояние, а для обычных приборов давление пара вещества должно быть не ниже 10^{-3} мм рт.ст. Во-вторых, для того чтобы молекула могла поглощать микроволновое излучение, она в основном состоянии должна иметь постоянный дипольный момент, поскольку вращение само по себе не в состоянии создать дипольный момент.

Помимо идентификации микроволновой спектр молекулы может дать ценную структурную информацию. При исследованиях в микроволновом диапазоне были получены некоторые самые точные значения длин связей

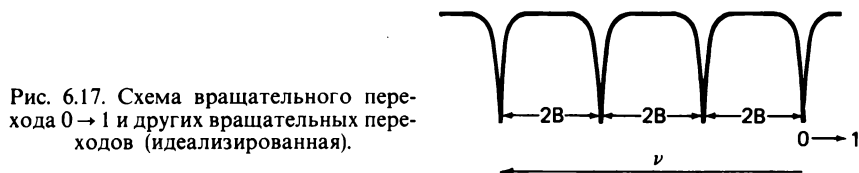


Рис. 6.17. Схема вращательного перехода $0 \rightarrow 1$ и других вращательных переходов (идеализированная).

и углов между связями. Рассмотрим вначале двухатомную молекулу. Вращательная энергия E такой молекулы определяется уравнением

$$E = hBJ(J + 1) \quad (6.19)$$

где J — целое число, называемое вращательным квантовым числом; h — постоянная Планка ($6,62 \cdot 10^{-27}$ эрг·с), $B = h/8\pi^2 I$, где I — момент инерции. Поскольку $E = h\nu$, частота ν выражается уравнением

$$\nu = BJ(J + 1) \quad (6.20)$$

Энергию перехода между состояниями J и $J + 1$ определяют путем подстановки этих квантовых чисел в уравнение (6.19), что дает

$$\Delta E = 2Bh(J + 1)$$

или

$$\Delta \nu = 2B(J + 1)$$

Другое правило отбора (в дополнение к требованию, налагаемому на дипольный момент) для микроволнового поглощения состоит в том, чтобы $\Delta J = \pm 1$. Следовательно, полоса поглощения с наибольшей длиной волны (с низшей энергией) соответствует переходу между состояниями с $J = 0$ и $J = 1$, частота поглощенного излучения для которого равна

$$\Delta \nu = 2B = \frac{2h}{8\pi^2 I} \quad (6.21)$$

Поскольку $\Delta \nu$ доступна измерению, а все другие величины в уравнении (6.21), кроме I , известны, можно рассчитать I .

Все другие полосы в микроволновом спектре характеризуются более короткими длинами волн и отстоят друг от друга на $2B$ [т. е. $\Delta \nu = 2B(J + 2) - 2B(J + 1) = 2B$, где $J + 1$ — квантовое число более высокого вращательного состояния, а J — более низкого; см. рис. 6.17]. Если удалось

определить момент инерции, то можно рассчитать равновесное расстояние между ядрами r_0 двухатомной молекулы

$$I = \mu r_0^2 \quad (6.22)$$

где μ — приведенная масса.

Приведенные выше формулы выведены на основе модели жесткого ротатора, смысл которой состоит в том, что при вращении относительные положения атомов в молекуле не меняются. Однако на самом деле при вращении молекулы возникает центробежная сила и происходит некоторое искажение ее структуры. В результате при более высоких значениях J длина связи (и I) будет больше, а расстояние между линиями по мере увеличения J будет несколько уменьшаться.

В более сложных молекулах момент инерции связан с длинами связей и углами между связями менее простым соотношением, чем уравнение (6.22). Для определения всех структурных параметров в этом случае необходимо решить ряд совместных уравнений. Необходимый для их решения набор экспериментальных данных получают, используя метод изотопного замещения. Структурный анализ пиридина возможен на основе микроволновых спектров шести изотопно замещенных соединений (пиридина, 2-дейтеропиридина, 3-дейтеропиридина, 4-дейтеропиридина, пиридина-2- ^{13}C и пиридина-3- ^{13}C). Более подробно эту проблему обсуждают Горди, Смит и Трамбаруло [15].

При подробном анализе микроволнового спектра можно получить информацию о внутренних движениях в молекулах и удастся определить частоту вращательного барьера и его энергию [17а].

Было показано, что для отнесения полос и определения времени релаксации состояний можно использовать данные экспериментов двойного резонанса. Некоторый переход насыщают энергией, что приводит к неравновесной заселенности связанных с этим переходом двух состояний. Затем наблюдают за увеличением или уменьшением интенсивности полос других переходов, в которых участвует один из упомянутых уровней [17б].

Эксперименты в микроволновом диапазоне позволяют точно измерить дипольный момент. Если поместить исследуемый образец в электрическое поле, вращательная линия расщепляется (эффект Штарка). Величина расщепления зависит от произведения дипольного момента (который следует определить) на напряженность электрического поля (которая известна).

Много информации можно извлечь из зеемановского расщепления вращательных линий [17в, г], например рассчитать как компоненты анизотропной магнитной восприимчивости, так и величину $\langle r^2 \rangle$. Как мы увидим в главе, посвященной ядерному квадрупольному резонансу (ЯКР), многое из того, что позволяет определить метод ЯКР для твердых тел, дает микроволновая спектроскопия газов.

6.16. ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ КР

Информацию, эквивалентную получаемой из исследования поглощения излучения в микроволновом диапазоне, дают вращательные спектры КР, для которых не требуется правило по дипольному моменту. Из вращательного спектра КР можно извлечь точные данные относительно межъядерных расстояний двухатомных гомоядерных молекул. В эксперименте наблюдают линии, соответствующие стоксовым, с частотами вращательных переходов.

Вращательный спектр КР можно зарегистрировать лишь у молекулы, поляризуемость которой в плоскости перпендикулярной оси вращения анизотропна, т. е. зависит от направления. Если у молекулы есть ось вращения третьего или более высокого порядка, поляризуемость по всем направлениям одинакова, и вращения относительно этой оси во вращательном спектре КР неактивны. Вращения молекулы относительно других осей могут быть в этом спектре активными.

Применим теперь для двухатомной молекулы правило отбора $\Delta J = \pm 2$:

$$E = Bh(4J' - 2) \quad (6.23)$$

(частотное разделение линий составляет $4B$). Разрешение линий в спектре КР возможно лишь в том случае, если $4B$ составляет по крайней мере $\sim 0,1 \text{ см}^{-1}$. Другие расчеты идентичны описанным ранее. В случае более сложных молекул указанный метод имеет ограниченное применение.

ПРИМЕНЕНИЕ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И СПЕКТРОСКОПИИ КР *

6.17. МЕТОДИКА

а. Инфракрасная спектроскопия

Чаще всего измерения инфракрасной области охватывают диапазон от 5000 до 250 см^{-1} , причем лимитирующим фактором оказывается решетка инструмента. Решетка выделяет из полихроматического излучения монохроматическое, поэтому можно измерять величину поглощения с изменением длины волны. Результирующий спектр представляет собой график зависимости оптической плотности образца или процента пропускания от длины волны (рис. 6.18).

Кювету для образца обычно изготавливают из NaCl , CaF_2 , AgCl , BaF_2 или TlCl . Для работы с растворителями (подобными воде), которые могут растворить такие вещества, как хлорид натрия, ячейки изготавливают из

* Для более подробного ознакомления с ИК-спектроскопией и спектроскопией КР отсылаем читателя к работе Накамото [18] и работе [11].

специального оптического материала иртрана 2 (Irtran 2). Недостаток такого материала, как хлорид серебра, заключается в его потемнении при облучении.

Шкала длин волн прибора обычно меняется при его работе, поэтому необходимо регулярно ее калибровать. В диапазоне $5000\text{—}650\text{ см}^{-1}$ для

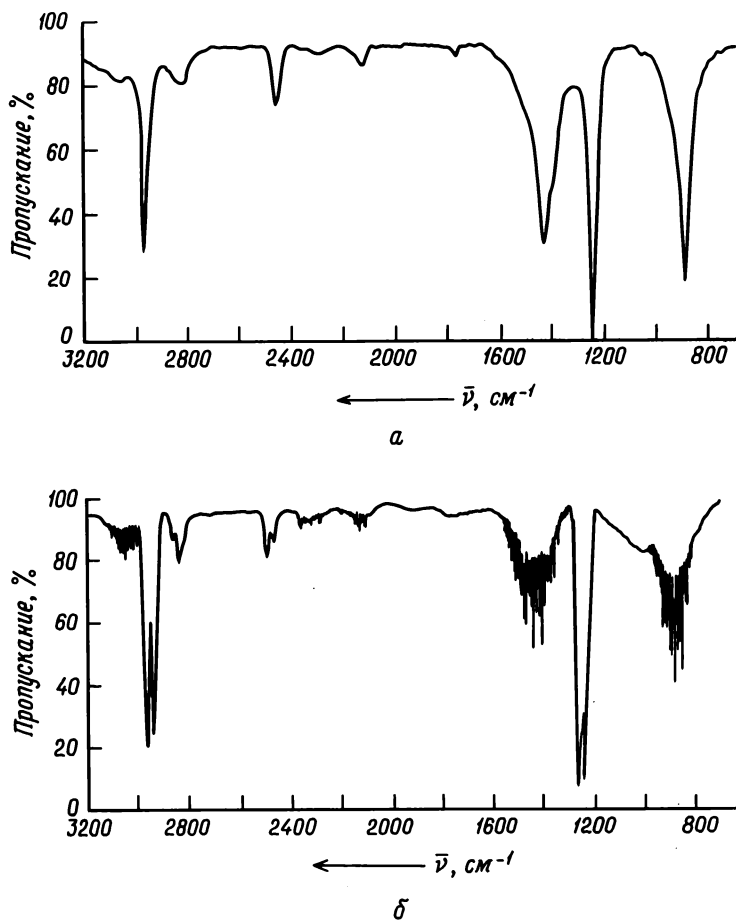


Рис. 6.18. ИК-спектры жидкого CH_3I (а) и газообразного CH_3I (б). [Barrow G. M., Introduction to Molecular Spectroscopy. © 1962 by McGraw-Hill, Inc.].

калибровки в качестве стандарта используют полистирол, аммиак и пары воды.

В гл. 7 мы рассмотрим метод фурье-преобразования применительно к ЯМР. Следует отметить, что он оказывается полезным и в случае ИК-спектроскопии [24]. Этот метод резко снижает время, необходимое для накопления спектра. Многократное сканирование и хранение информации

в ЭВМ значительно увеличивают отношение сигнала к шуму. Более того, исчезает необходимость в фильтровании сигнала и в автоматическом изменении ширины щели. За более короткий промежуток времени может увеличиться разрешение. Подробности эксперимента описаны в работе [24].

Методом ИК-спектроскопии можно исследовать газы, жидкости, твердые вещества или растворы. При изучении большинства газообразных образцов необходимы специальные кюветы с большой длиной светового пути. Твердые образцы часто изучают в виде суспензий либо в нуйоле (парафиновое масло), либо в гексахлорбутадиене. Для приготовления суспензии образец измельчают до частиц очень небольшого размера и затем добавляют масло или другой суспендирующий агент до получения пасты. Эту пасту исследуют в тонком слое между пластинками из хлорида натрия (или другого оптического материала). Качество получаемого спектра сильно зависит от способа приготовления суспензии. В спектре суспензии появляются полосы, обусловленные поглощением суспендирующего агента, которые могут закрывать полосы образца. Спектры образцов, суспендированных в нуйоле и гексахлорбутадиене, снимают в диапазоне $5000\text{--}650\text{ см}^{-1}$. Твердые образцы иногда исследуют в виде таблеток с КВг. Исследуемое вещество и КВг тщательно перемешивают, измельчают и прессуют в правильный диск, который можно укрепить в приборе и просвечивать. Необходимо учитывать, что при измельчении или прессовании таблеток возможны реакции анионного обмена с бромид-ионом или другие реакции. Спектры отражения твердых веществ регистрируют с помощью промышленных приборов.

Для исследования растворов наиболее удобны двухлучевые приборы, позволяющие вычитать поглощение растворителя. Раствор образца в кювете помещают на пути одного пучка, а другую кювету с такой же длиной пути света, содержащую чистый растворитель, помещают на пути второго луча (луча сравнения). При этом измеряется поглощение, соответствующее разности поглощения двумя кюветами, что приводит к компенсации полос растворителя. В тех областях спектра, где растворитель поглощает очень сильно, оба раствора поглощают почти весь свет, и из кюветы с исследуемым веществом выходит свет такой низкой интенсивности, что его не хватает для работы прибора, и перо «замирает». В областях спектра, характеризующихся сильным поглощением растворителя, зарегистрировать поглощение образца не удастся. Если при измерениях в таких областях перекрыть пучок света, например просто рукой, перо прибора не изменит своего положения. В табл. 6.7 указаны диапазоны длин волн для ряда растворителей, которые характеризуются полным пропусканием.

Многие чистые жидкости можно исследовать в стандартных кюветах из хлорида натрия. Если жидкость разрушает материал кюветы или если она слишком сильно поглощает, образец можно изучать в виде пасты, помещенной между двумя пластинками из хлорида натрия. Пластинки из NaCl можно приобрести по очень умеренной цене. Этот метод хорошо описан в работе [19].

Таблица 6.7

Области, в которых различные растворители пропускают не менее 25% падающего излучения (области прозрачности)^а

Для кювет толщиной 1 мм		Для кювет толщиной 0,1 мм			
растворитель	область прозрачности (см ⁻¹)	растворитель	область прозрачности (см ⁻¹)	растворитель	область прозрачности (см ⁻¹)
CCl ₄	4000–1610 1500–1270 1200–1020 960–860	CS ₂	4000–2200 2140–1595 1460–650	CH ₃ CN	4000–3700 3500–2350 2250–1500 1350–1060 1030–930 910–650
CHCl ₃	4000–3100 2980–2450 2380–1520 1410–1290 1155–940 910–860	C ₆ H ₆	4000–3100 3000–1820 1800–1490 1450–1050 1020–680	CH ₃ NO ₂	4000–3100 2800–1770 1070–925 910–690
CH ₂ Cl ₂	4000–3180 2900–2340 2290–1500 1130–935	CCl ₄	4000–820 720–650	C ₅ H ₅ N	4000–3500 3000–1620 1400–1230 980–780
CS ₂	4000–2350 2100–1640 1385–875 845–650	CH ₂ Cl ₂	4000–1285 1245–900 890–780 750–650	HC(O)N(CH ₃) ₂	4000–3000 2700–1780 1020–870 860–680
Cl ₂ C=CCl ₂	4000–1375 1340–1180 1090–1015	Cl ₂ C=CCl ₂	4000–935 875–820 745–650	CH ₃ OH ^б	2800–1500 1370–1150 970–700

^а ИК-спектры некоторых растворителей в области 600–450 см⁻¹ приведены в работах [18, 19] и в работе Bentley F. F. et al., Spectrochim. Acta, 13, 1 (1958).

^б Кюветы из NaCl в этом случае использовать нельзя.

Спектр образца сильно зависит от его физического состояния. У газообразных образцов часто обнаруживается тонкая вращательная структура. В спектрах растворов тонкая структура исчезает из-за столкновений молекул в конденсированной фазе, происходящих за время одного вращения. Различия между спектрами газов и жидкостей видны на рис. 6.18.

Спектры веществ в разных физических состояниях различаются не только по разрешению тонкой структуры, но также и по числу полос поглощения и частоте колебаний. Примером могут служить частоты основных колебаний молекулы SO₂ в различных физических состояниях, приведенные в табл. 6.8.

Часто на спектр влияют и другие эффекты, не отраженные в табл. 6.8. Иногда в спектре раствора наблюдается больше полос поглощения, чем в спектре газообразного вещества. Часто в спектрах твердых веществ обнаруживают полосы, лежащие в области ниже 300 см⁻¹. Причины сдвига

частот, расщеплений полос и возникновения новых полос в конденсированной фазе в настоящее время хорошо известны [20] и вкратце рассматриваются ниже.

Небольшие сдвиги частот связаны с тем, что молекулярные взаимодействия в твердом и жидком состояниях более сильны, чем в газообразном состоянии (если, конечно, переход из одной фазы в другую не сопровождается значительными структурными изменениями). Полосы

Таблица 6.8

Частоты (в см^{-1}) нормальных колебаний SO_2 в различных физических состояниях

	Газ	Жидкость ^a	Твердое состояние
$\nu_2(a_1)$	518	525	528
$\nu_1(a_1)$	1151	1144	1144
$\nu_3(b_1)$	1362	1336	1322
			1310

^a Спектроскопия комбинационного рассеяния.

с частотами ниже 300 см^{-1} в большинстве случаев обусловлены колебаниями решетки, т. е. поступательными и крутильными движениями молекул в решетке. За счет этих так называемых *фооновых колебаний* кювета из NaCl полностью поглощает инфракрасное излучение при низких волновых числах. Более тяжелые атомы галогенидов щелочных металлов характеризуются фоонами меньшей энергии. Эти фооновые колебания, взаимодействуя с внутримолекулярными колебаниями, могут приводить к составным линиям и вызывать заметные сдвиги полос к большим частотам. Дополнительные осложнения возникают в том случае, когда в элементарную ячейку кристалла входит более чем одна химически эквивалентная молекула. При этом колебания индивидуальных молекул могут взаимодействовать друг с другом, вызывая сдвиги полос и их расщепление.

Как упоминалось ранее, молекулярная симметрия имеет важное значение в определении активности и вырожденности колебаний. Когда молекула находится в кристалле, правила отбора вытекают из симметрии окружения молекулы в элементарной ячейке, называемой *симметрией положения*. Часто полосы, запрещенные для молекулы, находящейся в газообразном состоянии и растворе, появляются в спектре твердых веществ, а колебания, вырожденные в газообразных молекулах, расщепляются в кристалле. Проблема влияния симметрии положения на правила отбора была рассмотрена теоретически [21]. В качестве простой иллюстрации влияния симметрии положения рассмотрим ИК-спектры веществ, содержащих карбонат-ион. В ИК-спектре и спектре КР кальцита

(CaCO_3) с симметрией положения карбонат-иона D_3 имеются следующие полосы (в см^{-1}): ν_1 1087 (КР), ν_2 879 (ИК), ν_3 1432 (ИК, КР), ν_4 710 (ИК, КР). Инфракрасный спектр арагонита (тоже CaCO_3) с симметрией положения карбонат-иона C_s отличается от спектра кальцита тем, что частота ν_1 становится активной, а частоты ν_3 и ν_4 расщепляются на две полосы. Из симметрии иона CO_3^{2-} (см. выше) получаем следующие результаты:

	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
D_{3h}	A'_1 (КР)	A''_2 (ИК)	E' (ИК, КР)	E' (ИК, КР)
D_3	A_1 (КР)	A_2 (ИК)	E (ИК, КР)	E (ИК, КР)
C_s	A' (ИК, КР)	A'' (ИК, КР)	A' (ИК, КР) + + A' (ИК, КР)	A' (ИК, КР) + + A' (ИК, КР)

Отсюда видно, почему интерпретация спектров твердых веществ часто бывает затруднительна.

Спектр растворенного вещества нередко зависит от природы растворителя. Если растворитель способен к образованию водородных связей, сдвиги полос частично обусловлены специфическим взаимодействием растворителя с растворенным веществом, вызывающим перераспределение электронной плотности в последнем. Частота полосы поглощения зависит также от показателя преломления растворителя [22] и некоторых других факторов [23].

Интересные результаты получают, применяя инфракрасную спектроскопию и спектроскопию комбинационного рассеяния в сочетании с матричной изоляцией. Неустойчивые соединения, радикалы и промежуточные продукты фиксируют в инертной или реакционноспособной твердой матрице путем сокоонденсации матричного вещества (например, аргона) с исследуемыми частицами при низких температурах (обычно при 4,2—20 К). Путем контролируемой диффузии СО в аргоновую матрицу металла были получены карбонилы урана, платины и палладия [25а, б]. Результаты исследования методом инфракрасной спектроскопии полученных таким путем LiO_2 , NaO_2 , KO_2 , RbO_2 и LiN_2 [25в] говорят о структуре симметрии C_{2v} . Синтезированы также интересные соединения, содержащие связанные O_2 , СО и N_2 [25г].

6. Спектроскопия КР

С помощью спектроскопии КР исследуют твердые (в виде спрессованных таблеток) и газообразные вещества, жидкости и растворы. Жидкости для спектральных исследований можно очистить путем перегонки непосредственно в кювету. При этом нужно обязательно удалять пыль, поскольку такие загрязнения увеличивают фон в области возбужденной полосы. По этой же причине необходимо избегать работы с мутными растворами. Прекрасными растворителями при исследовании спектров КР являются вода и тяжелая вода, поскольку в противоположность их поведению в отношении ИК-излучения они прозрачны в области частот вра-

щательной спектроскопии КР. На рис. 6.19 отмечены области частот, в которых нельзя снимать спектры КР. Весь спектр комбинационного рассеяния можно снять, используя в качестве растворителей CS_2 , CHCl_3 и C_2Cl_4 . Для окрашенных растворов частота возбужденной полосы не должна совпадать с частотой полосы поглощения. Если образец поглощает

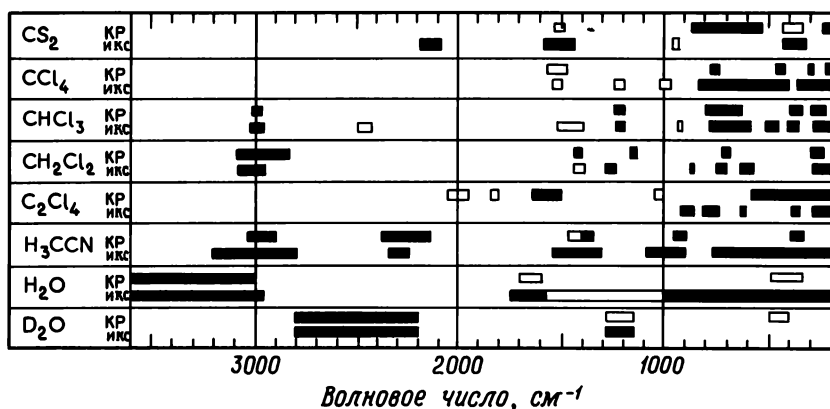


Рис. 6.19. Диапазоны длин волн, в которых растворитель мешает регистрации спектров КР. Зачерненные области соответствуют диапазонам, в которых регистрация спектра невозможна, а незачерненные — диапазонам, в котором регистрация частично возможна.

при частоте, соответствующей возбужденной полосе, возникают осложнения, связанные с фотолизом и флюоресценцией.

Твердые вещества лучше всего исследовать в виде таблеток и суспензий. Методика приготовления образцов ничем не отличается от методики их приготовления в ИК-спектроскопии. При исследовании порошков следует отдавать предпочтение крупнокристаллическим образцам. Вращение окрашенного образца во время регистрации спектра предотвращает его разрушение и позволяет получить хороший спектр. Полезным оказывается и метод сканирования поверхности [9]. Более подробно методика эксперимента описана в работах [10] и [11].

6.18. ИДЕНТИФИКАЦИЯ

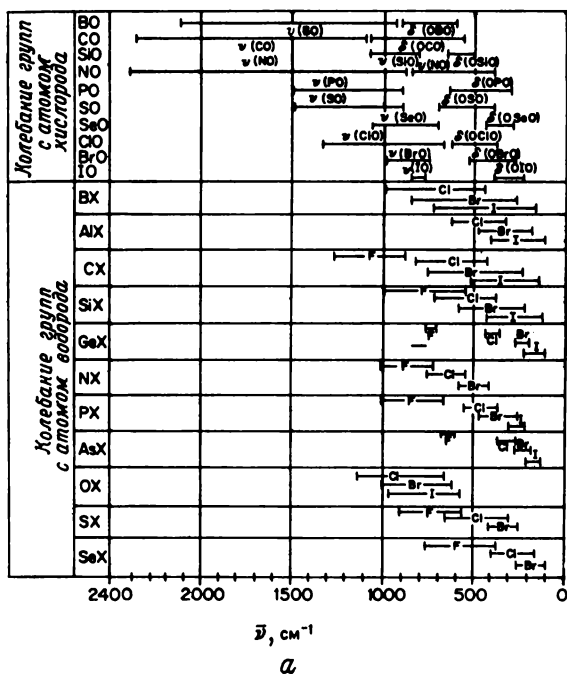
При идентификации полученного вещества можно сравнить его спектр со спектром соединения, которое предполагалось синтезировать. Чем больше полос в спектре такого соединения, тем надежнее идентификация.

Наличие воды в образце можно обнаружить по двум характеристическим полосам поглощения при $3600\text{—}3200$ и 1650 см^{-1} . Если вода находится в клатратной форме, помимо этих двух полос наблюдается полоса в области $600\text{—}300\text{ см}^{-1}$. Если вода входит в координационную сферу металла, часто наблюдается полоса в области $880\text{—}650\text{ см}^{-1}$ [18]. В соеди-

нении включения $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, если судить по инфракрасному спектру [236], должна быть вода, однако ее не удалось обнаружить при рентгеноструктурном исследовании монокристалла. В связи с тем, что говорилось ранее о влиянии физического состояния на спектры различных соединений, стоит упомянуть о таком интересном факте. Молекулы бензола в решетке клатрата располагаются таким образом, что частоты его внеплоскостных колебаний выше, чем в несвязанной молекуле, тогда как частоты плоскостных колебаний не меняются.

Если предполагают, что продукт реакции загрязнен исходными веществами, то это нетрудно проверить по наличию в спектре полос, характерных для исходных соединений, если, конечно, они отсутствуют у продукта. Если даже спектры исходных и конечных соединений неизвестны, полезно исследовать изменение спектра продукта в ходе очистки. Относительные изменения в интенсивности полос служат тогда указанием на то, что происходит удаление загрязнений, и, таким образом, по спектру можно судить о полноте очистки.

При более детальном анализе наличие или отсутствие в молекуле различных функциональных групп устанавливается с помощью концепции групповых колебаний. В этом случае полезными оказываются следующие



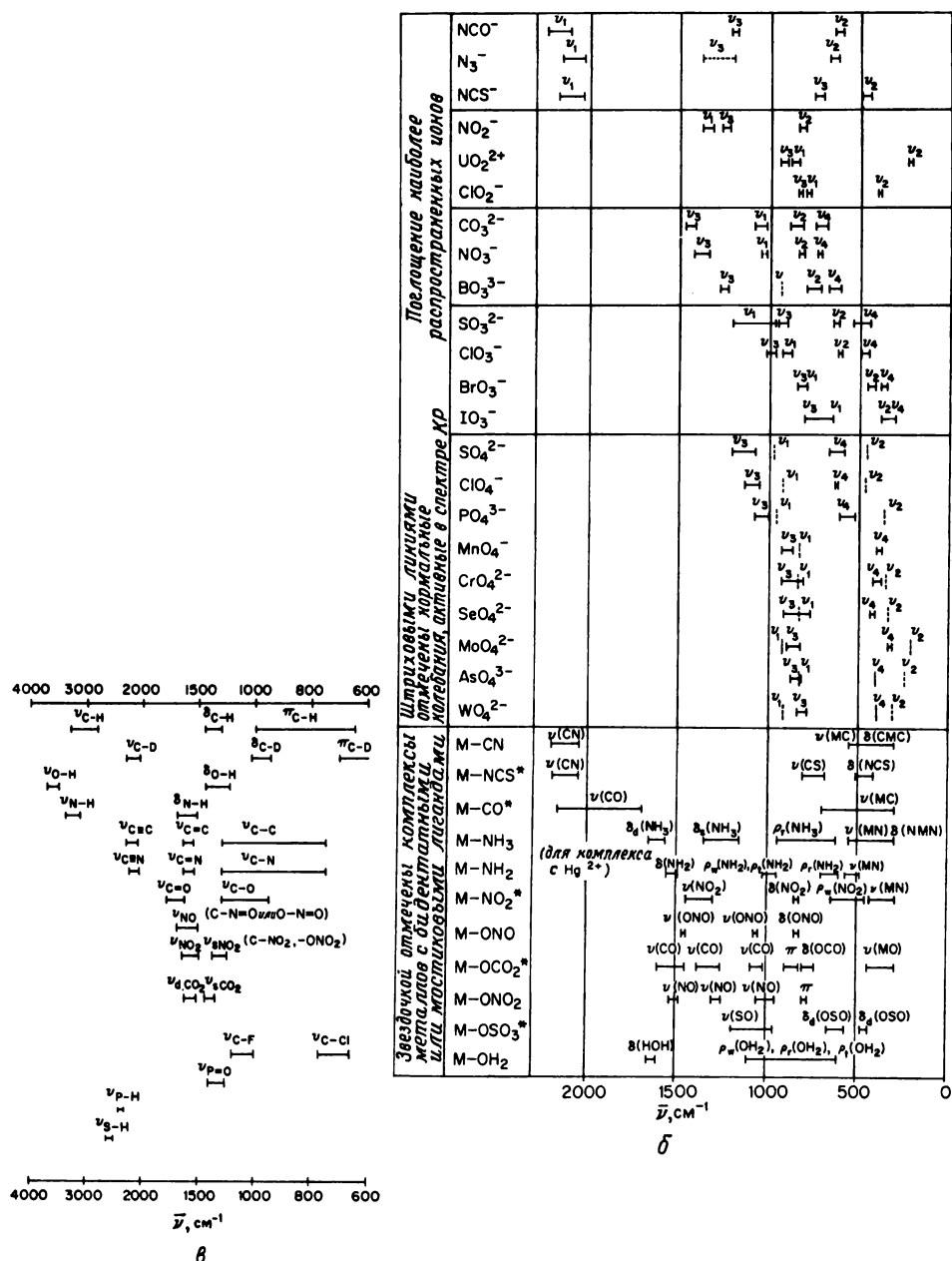
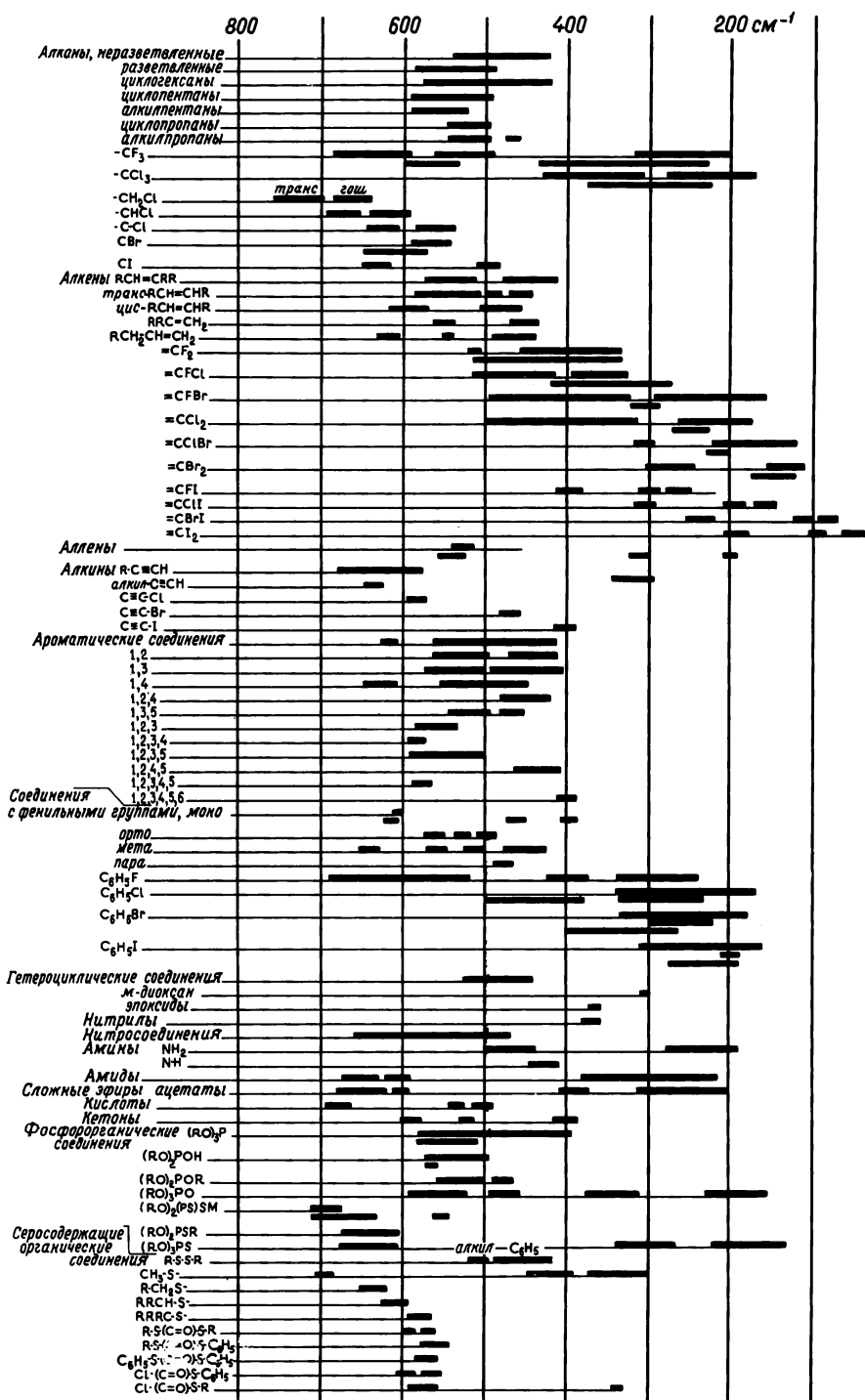


Рис. 6.20. Диапазоны инфракрасных частот поглощения некоторых групп неорганических и органических соединений. Символ $\nu_{\text{M-X}}$, где М и Х — обозначения атомов, образующих связь, соответствует валентному колебанию. Смысл символов ν_1, ν_2 и т. д. объяснен ранее. δ обозначает плоскостные деформационные колебания (δ_s — симметричные деформационные колебания, δ_a — асимметричные деформационные колебания), π — внеплоскостные деформационные колебания, ρ — маятниковые и веерные колебания.



2) Интервал $2500—2000\text{ см}^{-1}$ характерен для частот валентных колебаний молекул с тройными связями. Группа $\text{C}\equiv\text{N}$ характеризуется узкой интенсивной полосой в области $2200—2300\text{ см}^{-1}$.

3) В области $2000—1600\text{ см}^{-1}$ находятся частоты валентных колебаний молекул с двойными связями и деформационных колебаний групп $\text{O}-\text{H}$, $\text{C}-\text{H}$ и $\text{N}-\text{H}$. Карбонильная группа кетона поглощает при 1700 см^{-1} . Сопряжение в амиде $\text{RC}(\text{O})-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \leftrightarrow \text{RC}(\text{O})=\text{N}(\text{CH}_3)_2$ снижает силовую постоянную $\text{C}-\text{O}$, а частоту колебания карбонильной группы, сильно связанного с колебанием $\text{C}-\text{N}$, понижает до 1650 см^{-1} . В указанном выше диапазоне лежат также частоты валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{N}$.

4) Область ниже 1600 см^{-1} можно использовать для идентификации многих органических соединений, поскольку в спектрах весьма близких веществ, снятых в этой области, наблюдаются заметные различия. В данной области лежат частоты колебаний одинарных связей, которые, как мы упоминали ранее, сильно взаимодействуют, поскольку они имеют близкие силовые постоянные и связывают атомы с примерно одинаковыми массами (например, часто взаимодействуют валентные колебания $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{N}$). Лежащие в этой области полосы поглощения данной функциональной группы различных соединений характеризуются различными частотами в зависимости от скелета молекулы, поскольку каждое колебание часто зависит от осцилляций значительного числа атомов скелета молекулы.

При идентификации могут пригодиться данные о характеристических частотах групповых колебаний в инфракрасных спектрах, имеющие вид таких графиков, как, например, на рис. 6.20.

В дальней инфракрасной области отнести полосы спектра к различным групповым колебаниям труднее. На рис. 6.21 представлены диапазоны частот колебаний, характеризующие функциональные группы в различных молекулах.

6.19. СПЕКТРЫ ГАЗОВ

Спектры газов в большинстве случаев сильно отличаются от спектров веществ в конденсированной фазе или в растворе. Как видно из рис. 6.18, спектры газов отличаются заметной тонкой структурой, которая обусловлена комбинацией колебательных и вращательных переходов. Например, в двухатомной молекуле происходят не только переходы, соответствующие чистому колебанию ν_0 , но и переходы $\nu_0 \pm \nu_r$, где ν_r — частота вращательного перехода. Поскольку в любом конечном образце содержится очень большое число молекул и, следовательно, имеется очень много вращательных состояний, в спектре появится целый набор линий с различными значениями ν_r (т.е. с частотами различных вращательных переходов). Это явление иллюстрирует рис. 6.22, на котором Q -ветвь соответствует переходу с $\nu_r = 0$ (т.е. переходу без изменения вращательного квантового числа), R -ветвь — переходу $\nu_0 + \nu_r$ и P -ветвь — переходу $\nu_0 - \nu_r$.

Частоты всех полос, показанных на рис. 6.22, можно выразить уравнением

$$\nu = \nu_0 + 2hm_J/8\pi^2I \quad (6.24)$$

где m_J — любое целое число, включая нуль от $+J$ до $-J$ (J — вращательное квантовое число) в зависимости от правил отбора. Если $m_J = 0$, то единственным переходом, который происходит без изменения вращательного квантового числа, является чисто колебательный переход. При этом возникает ветвь Q . Если m_J ниже нуля (переходы $J_{n+1} \rightarrow J_n$), появляются линии P -ветви, тогда как линии R -ветви соответствуют $m_J > 0$.

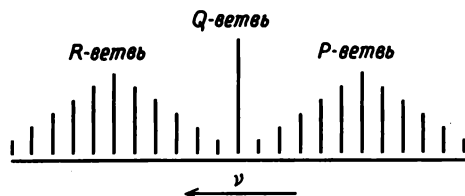


Рис. 6.22. Диаграмма переходов, приводящих к P -, Q - и R -ветвям в спектре газа.

Определение структуры облегчают правила отбора для комбинации вращательных и колебательных переходов в молекулах.

1) **Двухатомные молекулы.** У большинства двухатомных молекул Q -ветви нет. Единственной устойчивой молекулой с Q -ветвью в спектре является молекула окиси азота (NO). Q -ветвь в спектре двухатомной молекулы наблюдается лишь в том случае, если она имеет угловой момент относительно своей оси (у состояния $\sum L = 0$ Q -ветви нет).

2) **Линейные многоатомные молекулы.** Если вектор дипольного момента, меняющегося при данном колебании, параллелен главной оси вращения молекулы, то возникает так называемая *параллельная полоса*, у которой Q -ветви нет. Правил отбора для такого случая является $\Delta J = \pm 1$ и ΔJ не может быть равно 0. Если вектор меняющегося при колебании дипольного момента разложить на две составляющие, то ненулевая компонента, перпендикулярная главной оси, приводит к *перпендикулярной полосе* с Q -ветвью, и ΔJ может быть равно 0, ± 1 . Ассиметричное валентное колебание C—O в CO_2 дает параллельную полосу, тогда как деформационное колебание C—O—перпендикулярную полосу. Польза этого критерия для отнесения колебаний или подтверждения такого отнесения очевидна. Если в ИК-спектре трехатомной молекулы любая из полос (ν_1 , ν_2 или ν_3) состоит только из P - и R -ветвей и ветви Q нет (т. е. с нулевым разделением), молекула должна быть линейной. Таким доводом можно пользоваться для доказательства линейного строения молекул N_2O , HCN и CO_2 . Оценивать момент инерции (см. раздел, посвященный микроволновой спектроскопии) можно исходя из расстояния между вращательными линиями. Отметим, что хотя у CO_2 нет постоянного диполя и, следовательно, микроволнового спектра, расстояния между вращательными линиями можно определить из тонкой структуры инфракрасного спектра.

3) **Нелинейные многоатомные молекулы.** Если рассматривать взаимодействия колебательного и вращательного движений в нелинейных многоатомных молекулах, то необходимо дать определения таким понятиям, как *сферический, симметричный и асимметричный волчки*. Каждая

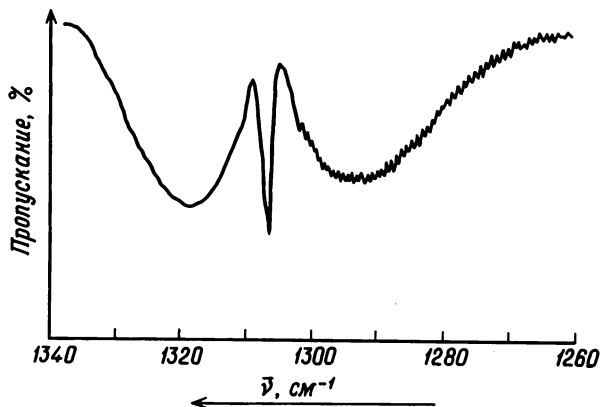


Рис. 6.23. Параллельная линия CH_3Br (симметричная вершина). Barrow G. M., Introduction to Molecular Spectroscopy. © 1962 by McGraw-Hill Inc.

нелинейная молекула имеет три конечных момента инерции. В сферическом волчке, как, например, в молекуле CCl_4 , все три момента инерции равны. В симметричном волчке равны два из трех моментов инерции. Так, например, если за ось z молекулы CH_3Br выбрать ось C_3 , то момент инерции вдоль оси x будет равен моменту инерции вдоль оси y . Любая молекула, имеющая ось вращения третьего или более высокого порядка, является симметричным волчком, если, естественно, не считать того случая, когда молекула является сферическим волчком. У асимметричного волчка различны все три момента инерции. Несимметричные молекулы или молекулы, у которых имеются оси вращения второго порядка (например, H_2O), относятся к типу асимметричных волчков.

В спектрах молекул типа симметричных волчков, колебания которых связаны с вектором меняющегося дипольного момента, параллельного главной оси вращения, наблюдаются *параллельные полосы поглощения с P-, Q- и R-ветвями*. Примерами параллельных полос могут служить полосы симметричных валентных и деформационных колебаний $\text{C}-\text{H}$ в CH_3Br . Такой спектр изображен на рис. 6.23. В этом примере вращательная тонкая структура R-ветви неразрешена. Параллельная полоса в спектре молекулы типа симметричного волчка аналогична перпендикулярной линии в спектре линейной молекулы. У перпендикулярных полос поглощения в спектрах молекул типа симметричного волчка обнаруживают несколько Q-ветвей, часто перекрывающихся с неразрешенными P- и R-ветвями. Полоса деформационного колебания $\text{C}-\text{Cl}$ в CH_3Cl представляет собой пример перпендикулярной полосы молекулы типа симметричного

волчка. Типичный для такого случая спектр показан на рис. 6.24. Правило отбора для *перпендикулярной полосы* сферического волчка суть $\Delta J = 0, \pm 1$. Указанная информация может быть использована для подтверждения отнесения полос.

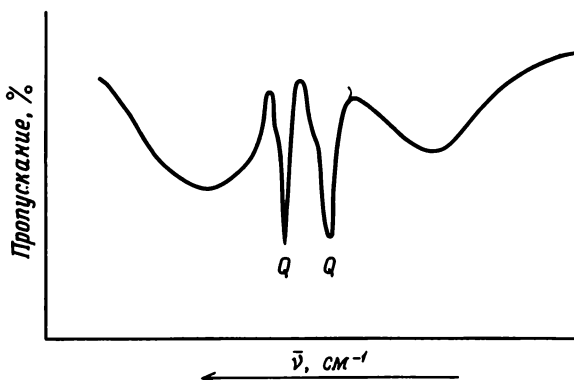


Рис. 6.24. Перпендикулярная полоса, содержащая две *Q*-ветви,

В некоторых случаях трудно установить, принадлежит ли молекула к типу симметричного или асимметричного волчка. Чем ниже симметрия асимметричного волчка, тем легче отличить эти типы волчков. Форма полос поглощения может дать важную информацию для подтверждения корректности сделанного отнесения*.

6.20. ПРИМЕНЕНИЕ ПРАВИЛ ОТБОРА ДЛЯ ПОЛОС В ИК-СПЕКТРАХ И СПЕКТРАХ КР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРУКТУР НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1) Для соединений с эмпирической формулой NSF_3 возможны различные структуры: часть из них изображена на рис. 6.25. В табл. 6.9 представлены рассчитанные теоретическим путем числа и симметрии полос для таких структур. Рекомендуем проверить самостоятельно эти данные, а также активности полос в инфракрасном спектре, используя раздел, посвященный симметрии, и таблицы характеров, имеющиеся в приложении I.

Инфракрасный спектр соединения NSF_3 известен [26а]. Согласно предсказаниям теории для структуры симметрии C_{3v} , в нем обнаружено шесть полос поглощения, но такой результат не противоречит и другим

* Трактовку рассмотренных явлений можно найти в монографии Гериберга (см. общий список литературы) на стр. 380—390. Там же обсуждается применение.

возможным структурам, поскольку некоторые из полос основных колебаний могут иметь столь низкую интенсивность, что остаются незамеченными. Однако оказалось, что у пяти полос из шести есть *P*-, *Q*- и *R*-ветви (ν_1 , ν_2 , ν_3 , ν_5). Этот факт — веское доказательство в пользу того, что изученная молекула относится к типу симметричного волчка и имеет структуру C_{4v} .

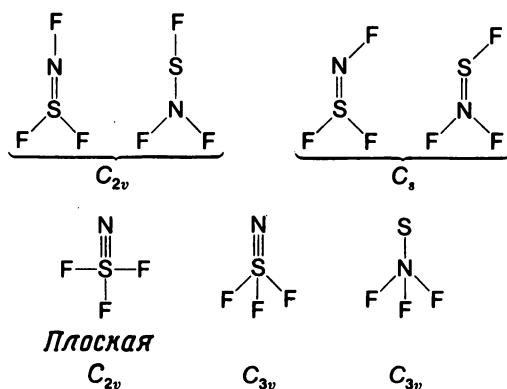


Рис. 6.25. Некоторые возможные структуры NSF₃.

В табл. 6.10 приведены спектральные характеристики молекул NSF₃ и POF₃ [266]. Форма колебаний изображена в приложении III (см. молекулу ZXY₃). Эти данные в сочетании с результатами исследования молекулы NSF₃ методом ЯМР послужили основанием для отнесения структуры к типу C_{3v} . Поляризацию линий в спектре КР не исследовали, поскольку она не дала бы существенной дополнительной информации о структуре молекулы, хотя и была бы полезна для отнесения полос. Полосы A_1 должны быть поляризованы, а полосы E — деполаризованы.

Структура F₃N—S этими данными не исключается, но частоты наблюдаемых полос говорят в пользу структуры F₃SN. Единственным нор-

Таблица 6.9

Рассчитанное число полос поглощения для различных структур NSF₃

C_{3v}	C_{2v} (ось z является ось C_2)	C_s
$3A_1$ (активно в ИК-спектре)	$4A_1$ (активно в ИК-спектре)	$7A'$ (активно в ИК-спектре)
$3E$ (активно в ИК-спектре)	$3B_1$ (активно в ИК-спектре)	$2A''$ (активно в ИК-спектре)
	$2B_2$ (активно в ИК-спектре)	

Таблица 6.10

Частоты основных колебаний молекул NSF₃ и POF₃

	NSF ₃	POF ₃
ν_1	1515	1415
ν_2	775	873
ν_3	521	473
ν_4	811	990
ν_5	429	485
ν_6	342	345

мальным колебанием, для которого следовало бы ожидать частоту 1515 см^{-1} , является валентное колебание $\text{S} - \text{N}$. [Для очень грубой оценки этой частоты можно использовать силовую постоянную связи $\text{C} \equiv \text{C}$ и массы S и N в уравнении (6.3).] Частота валентного колебания $\text{N} - \text{F}$ в NF_3 лежит при 1031 см^{-1} , и едва ли она возрастет до 1515 см^{-1} в $\text{F}_3\text{N} - \text{S}$. Результаты исследования микроволнового и масс-спектра этой молекулы также свидетельствуют в пользу структуры F_3SN . Небольшой момент инерции молекулы F_3SN можно объяснить лишь тем, что атом серы находится вблизи центра масс.

2) С помощью подхода, аналогичного описанному выше, было показано, что ClO_3F имеет структуру симметрии C_{3v} , а не структуру O_2ClOF [27].

3) О трудностях отнесения полос дает представление статья Уилсона и Ханта [28а], в которой пересматривается отнесение полос в спектре SO_2F_2 . Часто отнесение полос выглядит самосогласованным, но оно не всегда однозначно. Сделанные выводы подтверждают сдвиги спектральных полос при изотопном замещении. Известно также о результатах исследований с помощью спектроскопии КР [28б].

4) ИК-спектр и спектр КР молекулы N_2O_4 интерпретировали с точки зрения ее плоской структуры [29]. При этом рассматривали структуры, соответствующие плоской модели D_{2h} и заторможенной конфигурации симметрии D_{2d} . Поскольку в ИК-спектре и в спектре КР общих линий нет, было высказано предположение, что у молекулы N_2O_4 есть центр симметрии. Однако строгое отнесение частот на основании имеющихся данных невозможно.

5) Спектральные данные для B_2H_6 говорят в пользу структуры с водородными мостиками [30]. Был проанализирован весь спектр, проведено отнесение полос, а выводы относительно структуры проведены исходя из вращательной тонкой структуры некоторых перпендикулярных полос.

6) Результаты исследования ИК-спектров и спектров КР [31] молекулы ClF_3 говорят о Т-образной структуре симметрии C_{2v} . Для структур D_{3h} или C_{3v} в спектрах обнаружено слишком много полос основных колебаний. Некоторые из этих полос имеют Р-, Q- и R-ветви, а другие — только Р- и R-ветви. Поскольку все полосы основных колебаний четырехатомной молекулы симметрии C_{3v} (например, PF_3) имеют Р-, Q- и R-ветви, такая структура исключается.

7) Интерпретация ИК-спектра и спектра КР $\text{B}_2(\text{OCH}_3)_4$ привела к выводу, что атомы бора и кислорода расположены в одной плоскости [32]. В спектрах было найдено большое число полос, которые были отнесены к плоской структуре симметрии C_{2h} . Число найденных основных частот больше, чем следовало бы ожидать для модели симметрии D_{2d} . Полосы, отнесенные к колебаниям $\text{B} - \text{B}$ или $\text{B} - \text{O}$, в ИК-спектре и спектре КР не совпадают, но, как и следует ожидать для предложенной структуры, полосы колебаний $-\text{CH}_3$ и $\text{O} - \text{C}$ наблюдаются в обоих спектрах. Частоты полос, отнесенные к колебаниям $\text{O} - \text{C}$ и $-\text{CH}_3$ молекулы $\text{B}_2(\text{OCH}_3)_4$, хорошо согласуются с соответствующими частотами молекулы

$\text{B}(\text{OCH}_3)_3$, что говорит в пользу применимости концепции групповых колебаний. Произведенное выше отнесение соответствует плоской структуре, но, поскольку интерпретация очень сильно зависит от правильности этой операции, следовало бы подтвердить отнесение с помощью метода изотопного замещения. Отнесение полос согласуется с расчетами, сделанными на основании нормально-координатного анализа в предположении структуры симметрии C_{2h} .

Следует упомянуть еще об одном преимуществе совместного использования ИК-спектроскопии и спектроскопии КР. В ИК-спектре часто трудно отличить составные полосы или обертоны от полос основных колебаний. В то же время для спектроскопии КР это сделать не сложно, поскольку интенсивность полос основных колебаний значительно выше. Для овладения методом комбинационного рассеяния рекомендуем ознакомиться с подробным обзором, посвященным применению этого метода для исследования неорганических соединений [11].

СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ПРОЧНОСТЬЮ СВЯЗИ И СДВИГОМ ЧАСТОТЫ

Предпринимались неоднократные попытки связать прочность связи, образующейся при координации кислоты Льюиса с основанием Льюиса, с величиной сдвига полос некоторых кислотных (или основных) функциональных групп в ИК-спектрах этих соединений. Обычно все молчаливо предполагали существование такого соотношения, а о величинах двух связанных параметров судили с точки зрения электронных структур кислоты и основания. Однако проблема слишком сложна, чтобы можно было ограничиться подобным допущением.

Наиболее подробно были исследованы системы, в которых молекулы связаны водородной связью. Как правило, образование водородной связи с молекулой [33] $\text{X} - \text{H}$ приводит к снижению частоты и уширению полосы поглощения, что связывают с валентным колебанием $\text{X} - \text{H}$. На рис. 6.26 показаны спектры свободного фенола (1) (где $\text{X} = \text{C}_6\text{H}_5\text{O}$), и фенола, связанного водородной связью (2). Как следует из рис. 6.27, величина сдвига частоты $\Delta\nu_{\text{OH}}$ при образовании комплекса с основанием состава 1:1 коррелирует для широкого ряда оснований с $-\Delta H$, если измерения параметров комплексообразования проводить в растворителе с низкой сольватирующей способностью [34]. Для каждого спирта был получен свой график (рис. 6.27). Сплошные линии характеризуют эксперименты с одной и той же кислотой, но с разными основаниями. Данные, представленные штриховыми линиями, получены для одного и того же основания и разных кислот. Для различных спиртов во всем изученном диапазоне изменений энтальпии существует линейная зависимость:

$$-\Delta H(\text{ккал/моль}) = (0,0105 \pm 0,0007)\Delta\nu_{\text{OH}} + 3,0(\pm 0,2) \text{ для фенолов} \quad (6.25a)$$

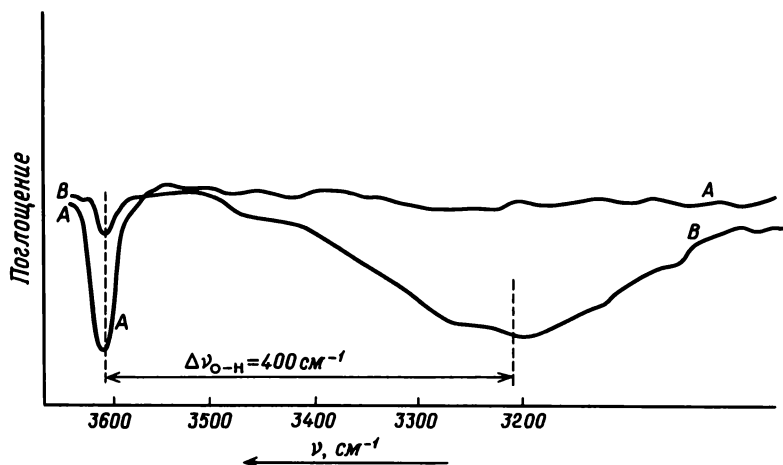


Рис. 6.26. Инфракрасные спектры фенола в свободном состоянии и фенола, связанного водородной связью.

A — свободный фенол в CCl_4 ; B — фенол плюс донор в CCl_4 .

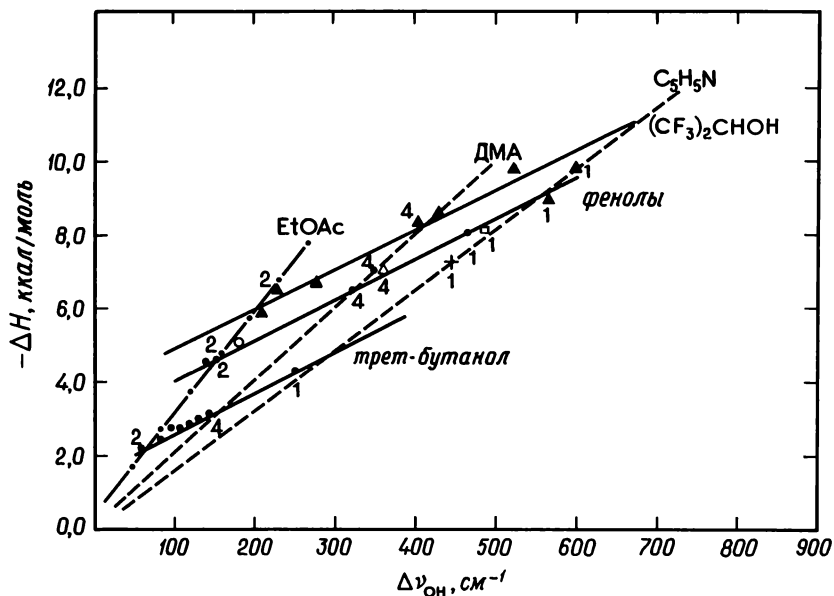


Рис. 6.27. Графики зависимости сдвига частоты от энтальпии для одной и той же кислоты и одного и того же основания.

Сплошные линии относятся к зависимости для одной и той же кислоты. Линия, полученная для фенола, включает также данные для *n*-трет-бутилфенола (+), фенола (O), *n*-хлорфенола (\square) и *m*-трифторметилфенола (Δ): трет-бутанол обозначен \bullet , а $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ — \blacktriangle . Цифрой 1 обозначены все точки на линии, полученной для пиридина в качестве основания, цифрой 2 — для этилацетата и цифрой 4 — для *N,N*-диметилацетамида (DMA). ($\Delta\nu$ для пары пиридин— $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ оценена из зависимости $\Delta\nu$ от $\Delta\nu$ для этой кислоты и фенола.)

$$-\Delta H(\text{ккал/моль}) = (0,0115 \pm 0,0008) \Delta v_{\text{ОН}} + \\ + 3,6(\pm 0,03) \text{ для } (\text{CF}_3)_2\text{CHОН} \quad (6.256)$$

$$-\Delta H(\text{ккал/моль}) = (0,0106 \pm 0,0005) \Delta v_{\text{ОН}} + \\ + 1,65(\pm 0,09) \text{ для трет-бутанола} \quad (6.25\text{в})$$

$$-\Delta H(\text{ккал/моль}) = (0,0123 \pm 0,0006) \Delta v_{\text{ОН}} + \\ + 1,8(\pm 0,1) \text{ для пиррола [34]} \quad (6.25\text{г})$$

Прежде чем использовать эти соотношения [34—38] для нового класса доноров (т. е. соединений, функциональная группа которых не исследована), следует провести оценку $-\Delta H$ и $\Delta v_{\text{ОН}}$ по крайней мере для одной системы, содержащей такую функциональную группу. Энтальпия комплексообразования основания с данной кислотой связана, как было показано [35], с двумя различными свойствами основания следующим образом:

$$-\Delta H = E_A E_B + C_A C_B \quad (6.26)$$

где E_A и E_B приближенно определяют способность кислоты и основания образовывать связь за счет электростатического взаимодействия, а C_A и C_B дают такую же приближенную характеристику способности к образованию связи за счет ковалентного взаимодействия. Эти параметры были получены для многих кислот и оснований. Если C_B/E_B варьирует в интервале 1,5—6,0, корреляции энтальпия—сдвиг частоты выдерживаются с точностью до 0,3 ккал/моль. Если донором является атом серы, для которого отношение C_B/E_B составляет около 20, графики вида, представленного на рис. 6.27, не являются линейными [36]. Возможность использования корреляции (6.26) должна ограничиваться величиной отношения C/E основания, если только $\Delta v_{\text{ОН}}$ не имеет ту же самую функциональную зависимость от E_B и C_B , что и $-\Delta H$. Более того, существует экспериментальная точка, в которой и $-\Delta H$, и $\Delta v_{\text{ОН}}$ равны нулю, и, следовательно, графики должны иметь кривизну, что предсказывает и теория [37]. Кроме того, из теории следует, что искривляться должен и высокочастотный конец кривой, поэтому экстраполировать график опасно в любом направлении. Анализ [37] показывает, что вместо силовых постоянных можно использовать частотные сдвиги, поскольку валентное колебание $\text{O} - \text{H}$ значительно превышает по энергии другие колебания, так что приписываемые ему линии характеризуют практически чистое валентное колебание $\text{O} - \text{H}$.

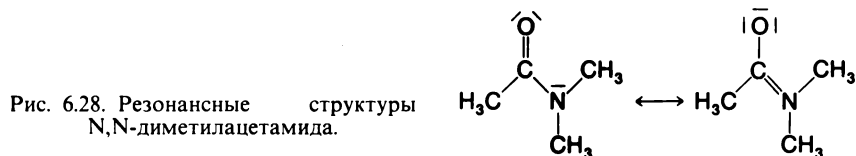
Поскольку измерения энтальпии занимают много времени (часто на это требуется от одного до двух дней работы), соотношение (6.26)—удобный способ определения прочности водородной связи. Однако при неправильном использовании этого соотношения не избежать неприятностей. Необходимо выбирать для измерений подходящие растворители, кроме того, следует исключить возможность образования комплексов, состав которых отличается от 1:1 (что бывает, например, при существовании

двух донорных центров в молекуле основания [38]), так как в этом случае энтальпия будет составной величиной. С подробностями читатель может ознакомиться в оригинальной литературе.

Кроме того, полезными могут оказаться корреляции, выведенные для различных типов кислот, а также другие корреляции с привлечением спектральных параметров, которые меняются у оснований при их координации. Однако их нельзя принимать на веру, необходимо провести соответствующие сопоставления с измеренными величинами энтальпии и установить возможные ограничения. При исследовании такой кислоты Льюиса, как хлороформ [39], было установлено, что энтальпия образования аддукта не коррелирует с наблюдаемыми сдвигами частоты.

6.21. ВЛИЯНИЕ КООРДИНАЦИИ НА СПЕКТРЫ ДОНОРНЫХ МОЛЕКУЛ

В ИК-спектре N,N-диметилацетамида в растворе CCl_4 имеется полоса при 1662 см^{-1} , обусловленная колебанием карбонильной группы, которое сильно взаимодействует с другими колебаниями. Более низкую частоту колебаний карбонильной группы этого соединения в сравнении с ацетоном (1715 см^{-1}) обычно приписывают резонансному взаимодействию с неподеленной парой электронов азота (рис. 6.28). При комплексообразовании с некоторыми кислотами Льюиса наблюдается снижение частоты



колебания карбонильной группы [40]. Такой эффект связывают с координацией атома кислорода с кислотой. Координация с кислородом может повлиять на частоту колебания несколькими способами.

1) Поскольку атом кислорода должен сместиться по направлению к атому, с которым он координирован, следует ожидать повышения частоты. Таким образом, в системе $\text{X} - \text{O} = \text{C} <$ колебания $\text{C} - \text{O}$ и $\text{X} - \text{O}$ должны взаимодействовать и тем самым вызывать увеличение энергии поглощаемого карбонильной группой излучения.

2) Изменение гибридизации атома кислорода должно усиливать (или ослаблять) перекрывание σ -связи $\text{C} - \text{O}$ и увеличивать (или уменьшать) силовую постоянную этой связи.

3) В данном случае наиболее существен эффект понижения силовой постоянной карбонильной группы за счет оттягивания от нее π -электронной плотности, который приводит к наблюдаемому снижению частоты колебания карбонильной группы и подтверждает наличие координации с атомом кислорода. Еще одним подтверждением координации с атомом

кислорода служит отсутствие поглощения в высокочастотной части диапазона частот свободной карбонильной группы. Если бы координация в комплексе проходила через азот, в ней участвовала бы неподеленная пара электронов атома азота, что снизило бы частоту колебания $C-N$ и увеличило частоты колебания $C=O$.

Снижение частоты валентного колебания карбонильной группы в мочеvine при комплексообразовании с ионами Fe^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} или Cu^{2+} приписывают координации через кислород [41], при этом пользуются теми же самыми доводами, что и при комплексообразовании амидов. Такой тип координации подтверждается результатами рентгеноструктурных исследований строения комплексов железа и хрома [42]. Координация через азот наблюдается в таких соединениях, как $Pd(NH_2CONH_2)_2Cl_2$ и $Pt(NH_2CONH_2)_2Cl_2$, причем в спектрах происходит ожидаемое повышение частоты валентного колебания $C-O$ и понижение частоты колебания $C-N$.

Понижение частоты валентного колебания $P-O$, указывающее на координацию через кислород, обнаружено при образовании комплексов трифенилфосфинооксида [43] и гексаметилфосфотриамида $OP-(N(CH_3)_2)_3$ [44] с ионами металлов, фенолом или иодом. Снижение частоты валентного колебания $S-O$, указывающее на координацию через кислород, наблюдается при комплексообразовании диметилсульфоксида или тетраметилсульфоксида с ионами многих металлов, иодом и фенолом [45]. В комплексе палладия с диметилсульфоксидом частота валентного колебания $S-O$ выше, чем в свободном диметилсульфоксиде, что говорит о координации через серу в этом комплексе. Частота валентного колебания $N-O$ в N -оксиде пиридина при комплексообразовании снижается [46].

ИК-спектры некоторых комплексов этилендиаминтетрауксусной кислоты указывают на то, что она ведет себя в них как тетрадентатный, пентадентатный и даже как гексадентатный лиганд. Для интерпретации в этом случае использовали полосы поглощения в области частот, соответствующих колебаниям свободной карбонильной группы и групп, участвующих в комплексообразовании. Подробности интерпретации описаны в литературе [47].

Значительный интерес вызывают изменения частоты валентного колебания $C \equiv N$ в нитрилах [48] и цианидах металлов [49], которые обусловлены комплексообразованием этих соединений с кислотами Льюиса. При образовании таких комплексов, протекающем обычно без обратного π -связывания, частота валентного колебания $C \equiv N$ возрастает. Вначале полагали, что увеличение частоты, как и в случае амидов, связано с взаимодействием колебаний. Анализ комбинированных молекулярных орбиталей и нормально-координатный анализ ацетонитрила и некоторых его аддуктов [48] показывает, что только взаимодействием колебаний обусловлено некоторое увеличение частоты, основное же влияние на наблюдаемый сдвиг оказывает увеличение силовой постоянной связи $C \equiv N$, которое в свою очередь обусловлено главным образом упрочнением этой связи за счет перегибридизации азота [48]. В системах же с сильным

обратным π -связыванием кислоты с π^* -орбиталью нитрильной группы за снижение частоты отвечает уменьшение энергии π -связи.

Опубликовано много работ, посвященных отнесению полос поглощения простых амминных комплексов [52]. При анализе спектров рассматривали одну группу $M-NH_3$, т. е. структуру с локальной симметрией C_{3v} . В области призмы из хлорида натрия поглощение обычно наблюдается в четырех областях при 3300, 1600, 1300 и 825 cm^{-1} . Эти полосы были отнесены соответственно к валентному колебанию $N-H$, вырожденному деформационному колебанию NH_3 , симметричному деформационному колебанию NH_3 и маятниковому колебанию $-NH_3$, что подтверждается методом дейтерирования [51]. Сделан вывод о том, что у этих комплексов переходных металлов колебание связи металл — азот в области частот призмы из хлорида натрия отсутствует. Частоты полос зависят от иона металла, типа кристаллической решетки и аниона [52]. Влияние аниона связывают с образованием водородной связи. С подробностями отнесения полос амминных комплексов можно ознакомиться в работах Чатта и сотр. [52].

ИК-спектроскопия оказала очень большую помощь [53—55] при решении вопроса, связан ли тиоцианат-ион NCS^- в комплексе с металлом через азот или через серу. Поскольку удалось обнаружить оба вида связывания, этот анион был отнесен к разряду *амбидентатных*. Частота валентного колебания CN в изомере, связанном через азот, ниже, чем в изомере, связанном через серу. Лучше руководствоваться колебанием, отнесенным к « $C-S$ », частота которого лежит в интервале 780—760 cm^{-1} для комплекса, связанного через азот, и в интервале 690—720 cm^{-1} для комплекса, связанного через серу. Для отнесения можно пользоваться также деформационным колебанием “ NCS ” с частотой в интервале 450—440 cm^{-1} для изомера, связанного через азот, и в интервале 400—440 cm^{-1} для изомера, связанного через серу. Тестом может служить и разница в интенсивностях полос поглощения различных изомеров. Со многими примерами амбидентатной координации тиоцианат-аниона читатель может познакомиться в обзорах [56, 57].

Следует отметить, что можно получить такие твердые вещества, в кристаллической решетке которых находятся молекулы некоординированных доноров. Спектр таких веществ меняется не за счет координации, но за счет окружения. Поэтому в общем случае нельзя доказать наличие координации только по смещению полосы в ИК-спектре донора, находящегося в суспензии твердого вещества. Эта проблема решается только при сопоставлении спектра раствора указанного твердого вещества со спектром чистого донора в том же растворителе.

По величине смещения полосы, характеризующей поглощение донора, можно лишь с большой осторожностью судить о силе взаимодействия донора с кислотой Льюиса (к которой относятся также и ионы металлов). Однозначного соотношения между сдвигом полосы и надежными и легко интерпретируемыми данными по энтальпии получить пока еще не удалось. Вероятно, в некоторых случаях такая корреляция существует, но оснований для общих заключений в настоящее время пока нет.

Имеются прекрасные обзоры, посвященные важной роли ИК-спектроскопии в определении структур многих комплексов переходных металлов [18], в которых подробно рассмотрены спектры карбониллов металлов, ацетилацетонатов металлов, цианидов, тиоцианатов и других типов комплексов.

6.22. ИЗМЕНЕНИЯ В СПЕКТРАХ, СОПРОВОЖДАЮЩИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СИММЕТРИИ ПРИ КООРДИНАЦИИ

Наибольшую пользу приносит применение ИК-спектроскопии для изучения координации и в химии металлоорганических соединений, если при комплексообразовании меняется симметрия лиганда. Например, значительные изменения в спектрах малых молекул (например, N_2 , O_2 и H_2) происходят в том случае, когда при комплексообразовании с ионами переходных металлов меняется их симметрия. В результате присоединения азид-иона к $Ru(NH_3)_5H_2O^{3+}$ получается продукт с координированным N_2 [58]. Валентное колебание несвязанного N_2 неактивно в ИК-спектре, но активно в спектре КР, полоса этого колебания лежит при 2331 см^{-1} . В ИК-спектре $Ru(NH_3)_5N_2^{2+}$ появляется [59] узкая интенсивная полоса при 2130 см^{-1} , которую относят к валентному колебанию $N-N$. В спектрах $IrN_2Cl[P(C_6H_5)_3]_2$ и $HCoN_2[P(C_6H_5)_3]_3$ [60] то же самое колебание приводит к полосам при 2095 и 2088 см^{-1} соответственно.

Комплекс $IrCOCl[P(C_6H_5)_3]_2$ захватывает O_2 и связывает его таким образом, что ось связи $O-O$ перпендикулярна линии, проведенной от атома иридия до центра связи $O-O$. В ИК-спектре этого комплекса, полоса, отнесенная к валентному колебанию $O-O$ [61], лежит при 857 см^{-1} . Она соответствует неактивному в ИК-спектре валентному колебанию свободного O_2 , которое в спектре КР характеризуется полосой при 1555 см^{-1} .

При присоединении H_2 к $IrCOCl[P(C_6H_5)_3]_2$ в ИК-спектре комплекса появляются две новые узкие полосы поглощения при 2190 и 2100 см^{-1} . В случае дейтерированного изомера полосы при 2160 и 2101 см^{-1} в ИК-спектре комплекса $IrH_2CO[P(C_6H_5)_3]_2$ сдвигаются до 1620 и 1548 см^{-1} [62]. Эти колебания относят к связи металл-водород, поскольку изменение их частоты соответствует изменению величины приведенной массы.

Результаты исследования методом ИК-спектроскопии позволяют судить [63, 64] о координации нитрат-иона, поскольку она сопровождается изменением симметрии. Свободный нитрат-ион имеет симметрию D_{3h} , но при координации с одним из атомов кислорода симметрия снижается до C_{2v} или даже до C_s , как это показано на рис. 6.29.

Определяя полное представление и симметрии неприводимых представлений $3N-6$ колебаний молекулы $NaNO_3$ симметрии D_{3h} , можно найти A'_1 (КР), A'_2 (ИК) и $2E'$ (КР) (ИК), где буквы в скобках указывают на активность в инфракрасном спектре (ИК) и в спектре комбинационного рассеяния (КР). Эти полосы отнесены следующим образом: ν_1 1068 см^{-1} (КР) A'_1 , ν_2 831 см^{-1} (ИК) A'_2 , ν_3 1400 см^{-1} (КР) (ИК) E' и ν_4 710 см^{-1}

(КР) (ИК) E' (формы колебаний приведены в приложении II). При симметрии C_{2v} и C_s в ИК-спектре становится активной полоса A_1 , а каждая полоса колебаний E' расщепляется на две полосы, как это показано в табл. 6.11.

При координации нитрат-иона его асимметричное валентное колебание E' расщепляется на высокочастотное асимметричное валентное колебание $N-O$ и симметричное валентное колебание (см. приложение II для плоских молекул XY_3 и ZXY_2) соответственно при 1460 и $1280 (\pm 20) \text{ см}^{-1}$.

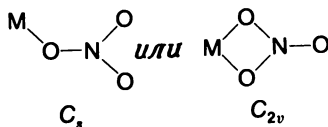


Рис. 6.29. Структуры C_s и C_{2v} координированного нитрата.

Появляется также дополнительная полоса валентного колебания $N-O$, приблизительно соответствующая неактивному симметричному валентному колебанию нитрат-иона. Таким образом, в отсутствие осложнений, связанных с симметрией положения, на основании данных ИК-спектроскопии легко сказать, координирован или нет нитрат-ион. Величина расщепления колебания E' обычно выше для симметрии C_{2v} , чем для симметрии C_s , поэтому этот критерий был использован для подтверждения указанного типа координации.

На примере сульфат-иона можно также проследить влияние изменения симметрии на спектр. В ИК-спектре этого иона (симметрия T_d) имеются две полосы в области частот призмы из хлорида натрия: одна при 1104 см^{-1} относится к ν_3 , а другая при 613 см^{-1} — к ν_4 . (Формы колебаний приведены в приложении III.) В комплексе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OSO}_3]\text{Br}$ координированная сульфатная группа имеет более низкую симметрию C_{3v} . Тогда в спектре появятся шесть полос: при 970 (ν_1), 438 (ν_2), 1032—1044 и 1117—1143 (из ν_3) и 645 и 604 см^{-1} (из ν_4). Для мостиковой сульфатной группы симметрия понижается до C_{2v} и появляется еще больше полос поглощения. Для мостиковой группы полоса ν_3 , как и полоса ν_4 SO_4^{2-} , рас-

Таблица 6.11

Корреляционная диаграмма, связывающая симметрии колебаний для различных видов координации NO_3^-

	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
D_{3h}	$A_1(\text{КР})$	$A_2'(\text{ИК})$	$E'(\text{ИК, КР})$	$E'(\text{ИК, КР})$
C_{2v}	$A_1(\text{ИК, КР})$	$B_1(\text{ИК, КР})$	$A_1(\text{ИК, КР}) +$ $+ B_2(\text{ИК, КР})$	$A_1(\text{ИК, КР}) +$ $+ B_2(\text{ИК, КР})$
C_s	$A_1'(\text{ИК, КР})$	$A''(\text{ИК, КР})$	$A'(\text{ИК, КР}) +$ $+ A'(\text{ИК, КР})$	$A'(\text{ИК, КР}) +$ $+ A'(\text{ИК, КР})$

щепляется на три полосы [65]. Таким образом, ИК-спектроскопия представляет собой весьма эффективный метод определения симметрии и характера связи сульфат-иона в комплексах.

Интерпретация ИК-спектров различных соединений, содержащих перхлорат-ион, указывает на существование координированного перхлората [66]. Как и в приведенных выше примерах, изменение симметрии, вызванное координацией, приводит к увеличению числа полос в спектре. Ссылки на аналогичные исследования других анионов можно найти в книге Накамото [18].

На основании этой же общей идеи было высказано предположение, что пятикоординационное молекулярное соединение $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ имеет структуру, в которой три метильные группы находятся в экваториальном положении, поскольку в этом аддукте исчезает симметричное валентное колебание $\text{Sn} - \text{C}$, имеющееся у $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ [67]. Для последнего соединения характерны асимметричное и симметричное валентные колебания с частотами соответственно 545 и 514 см^{-1} [68]. В спектре аддукта наблюдается только одно колебание $\text{Sn} - \text{C}$ при 551 см^{-1} , обусловленное асимметричной формой, как и следует ожидать для изомера с тремя метильными группами в экваториальном положении, поскольку у этого изомера при симметричном колебании происходит лишь небольшое изменение дипольного момента. Для всех других возможных структур должны наблюдаться по крайней мере два типа колебания $\text{Sn} - \text{C}$. Кроме того, у молекулярного соединения наблюдается заметное снижение частоты валентного колебания $\text{Sn} - \text{Cl}$.

ИК-спектроскопия успешно использовалась для изучения влияния давления на изменения молекулярных структур. Было обнаружено, что под действием давления некоторые системы способны к обратимым изменениям. Сообщалось [69] также, что под влиянием давления происходят изменения в ИК-спектре, сопровождающие переходы высокий спин — низкий спин в комплексах с ионами переходных металлов.

Прекрасной иллюстрацией последствий изменения симметрии в карбонилах металлов общей формулы $\text{M}(\text{CO})_5\text{X}$ и их ^{13}C -замещенных производных служат их ИК-спектры [70]. В этом случае наибольший интерес представляет собой область частот валентного колебания карбонильной группы. Эти частоты, а также то, что энергии валентных колебаний $\text{C} \equiv \text{O}$ и $\text{M} - \text{C}$ сильно различаются, позволяют нам для решения проблемы колебаний в качестве базиса первого приближения использовать пять векторов смещений связей $\text{C} - \text{O}$, показанных на рис. 6.30,а. Операции точечной группы C_{4v} над соединением со связями $^{12}\text{C} - \text{O}$ приводят к $2A_1$ (одно колебание радиальное, а другое аксиальное), B_1 (радиальное колебание) и E (радиальное колебание). Три из этих колебаний активны в ИК-спектре, и четыре — в спектре КР. Формы колебаний показаны на рис. 6.30б.

ИК-спектр $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{Br}$ показан на рис. 6.31. Полоса, помеченная буквой *a*, отнесена к A_1 (радиальное колебание), *e* — к E_1 и *g* — к A_1 (аксиальное колебание). Отнесение *e* к E_1 утверждается исследованиями [71] производных, в которых Br замещен на асимметричную группу, что понижает симметрию по сравнению с C_{4v} . В результате полоса E_1 расщепляется на

две, отстоящие друг от друга для различных соединений на $3\text{--}12\text{ см}^{-1}$. Другие полосы и плечи в ИК-спектре были приписаны соединениям, содержащим изотоп ^{13}C , поскольку его природное содержание в углеводе

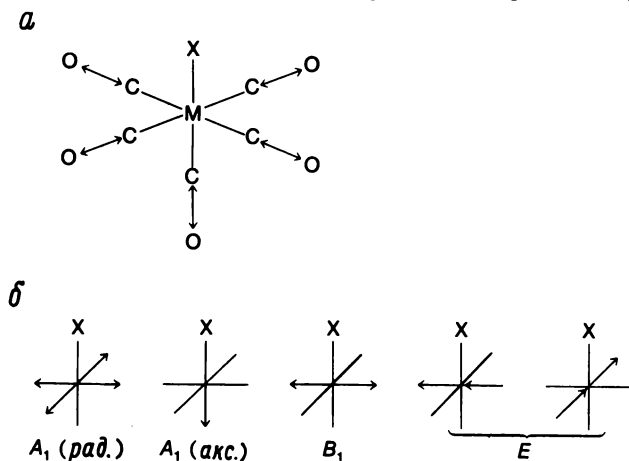


Рис. 6.30. *a* — базис CO для валентных колебаний карбонильной группы; *b* — результирующие нормальные колебания.

составляет 1,1%. Отсюда в 1,1% молекул входят аксиальные ^{13}CO и в 4,4% — радиальные ^{13}CO и лишь небольшое количество молекул имеет одновременно две группы ^{13}CO .

В первую очередь посмотрим, к чему приведет наличие в молекуле аксиальной ^{13}CO . Точечной группой по-прежнему остается C_{4v} , а колебания B_1 и E (на которые не влияют аксиальные группы) изменению массы не подвержены. Два колебания A_1 , имеющие одну и ту же симметрию, будут смешиваться, поэтому изотопное замещение может повлиять на оба коле-

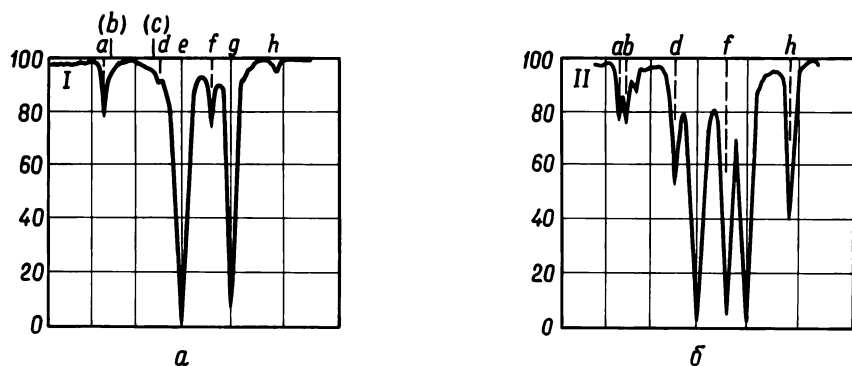


Рис. 6.31. *a* — ИК-спектр высокого разрешения $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{Br}$ в диапазоне $2200\text{--}1900\text{ см}^{-1}$; *b* — спектр после трех часов протекания реакции обмена с ^{13}CO .

бания, однако больше всего изменится колебание A_1 (аксиальное). Полосу h (при 1958 см^{-1}) спектра приписывают колебанию A_1 (аксиальное), так как оно характеризуется приблизительно теми же свойствами, которые могут соответствовать изменениям в полосе g с изменением массы.

Для молекул, в которых группа ^{13}CO находится в радиальном положении, симметрия понижается до C_s , что приводит к возникновению колебаний (черные кружки обозначают ^{13}CO), показанных на рис. 6.32. Изменение массы не затронет только колебание A'' , и это напоминает колебание

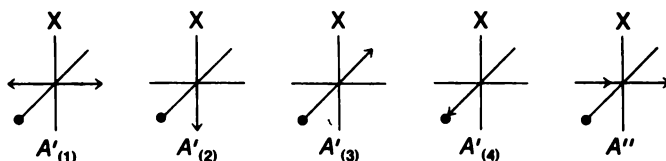


Рис. 6.32. Разрешенные колебания в ИК-области $\text{M}(\text{CO})_4(^{13}\text{CO})\text{X}$, группа ^{13}CO которого находится в радиальном положении.

Е в молекуле, содержащей только группы ^{12}CO . Все другие четыре колебания могут смешиваться и сдвигаться по частоте за счет распределения эффекта изменения массы по всем этим колебаниям. В результате должно происходить снижение частот колебаний по сравнению с молекулой, содержащей только группы ^{12}CO . Полосу f приписывают колебанию A' как молекулы с одной радиальной группой ^{13}CO , так и данной молекулы. Полоса d характеризует либо радиальный тип колебаний A_1 аксиально замещенной молекулы, либо высший тип A' молекулы симметрии C_s . Поскольку в первом случае интенсивность полосы должна составлять примерно 1% интенсивности полосы колебания A_1 молекулы только с группами ^{12}CO , а на самом деле составляет около 10%, это колебание следует отнести к колебанию A' молекулы C_s . Для подтверждения сделанного отнесения был проведен нормально-координатный анализ [4]. Основная часть работы состояла в отнесении одной линии к радиальным лигандам, а другой — к аксиальным. При введении в молекулу группы ^{13}CO можно проследить изменения в интенсивности этих полос и определить относительную скорость аксиального замещения по сравнению с радиальным.

Джонс и сотрудники провели нормально-координатный анализ систем подобного типа, используя большое число изотопов, и пришли к выводу, что к порядкам π -связей в этих системах, полученным с помощью приближения Коттона-Крейханцеля [4], следует относиться с осторожностью. Более подробный анализ показывает, что при образовании $\text{M}(\text{CO})_5\text{Br}$ из $\text{M}(\text{CO})_6$ по мере увеличения на центральном атоме формального положительного заряда увеличивается σ -связывание и снижается степень обратного π -связывания [5]. Это исследование [5] является хорошей иллюстрацией информации, которую можно получить с помощью нормально-координатного анализа.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nakamoto K. et al., Chem. Comm., 1969, 1451.
2. Вильсон Е., Дешиус Дж., Кросс П. Теория колебательных спектров молекул — М., ИЛ, 1960.
3. Barrow G., Introduction in Molecular Spectroscopy, pp. 146—130, McGraw-Hill, New York, 1962.
4. Cotton F. A., Kraihanzel C., J. Amer. Chem. Soc., **84**, 4432 (1962); Inorg. Chem., **2**, 533 (1963).
5. Jones L. H. et al., Inorg. Chem., **6**, 1269 (1967); *ibid.*, **7**, 1681 (1968); *ibid.*, **8**, 2349 (1969); *ibid.*, **12**, 1051 (1973).
6. a. Jones L. H., Ryan R. R., J. Chem. Phys., **52**, 2003 (1970).
б. Jones L. H., Inorganic Vibrational Spectroscopy, p. 40, M. Dekker, New York, 1971.
в. Jones L. H., Swanson B. I., Accts. Chem. Res., **9**, 128 (1976).
7. Overend J., Scherer J. R., J. Chem. Phys., **32**, 1296 (1960).
8. Halford J. O., J. Chem. Phys., **24**, 830 (1956); Francis S. A., J. Chem. Phys., **19**, 942 (1951); Karabatsos G., J. Org. Chem., **25**, 315 (1960).
9. Gachter J. A., Koningstein B. F., J. Opt. Soc. Chem., **63**, 892 (1973).
10. Loader J. A., Basic Laser Raman Spectroscopy, Heyden-Sadtler, London, 1970.
11. а. Tobias S., The Raman Effect, Vol. 2, Chapter 7, ed. Anderson A., M. Dekker, New York, 1973.
б. Spiro T. G., Chemical and Biochemical Applications of Lasers, Chapter 2, Moore C. B., Ed., Academic Press, New York, 1974.
12. Tang J., Albrecht A. C., Raman Spectroscopy, Chapter 2, ed. Syzmanski H. A., Plenum Press, New York, 1970.
13. Spiro T. G., Strekas T. C., Pros. Nat. Acad. Sci., **69**, 2622 (1972); Accts. Chem. Res., **7**, 339 (1974).
14. Dunn J. B., Shriver D. F., Klotz I. M., Proc. Nat. Acad. Sci., **70**, 2582 (1973).
15. National Bureau of Standards, Monograph 70, I to IV.
16. Townes C. H., Schawlow A. L., Microwave Spectroscopy, pp. 56—59, 110—114, McGraw-Hill, New York, 1955; Ann. Rev. Phys. Chem., см. индексы для всех томов.
17. а. Gordy W., Cook R. L., Technique of Organic Chemistry, Vol. IX, Part II, Microwave Molecular Spectra, ed. Weissberger A., Interscience, New York, 1970.
б. Parkin J. E., Ann. Reports Chem. Soc., **64**, 181 (1967); *ibid.*, **65**, 111 (1968).
в. Flygare W. H., Ann. Rev. Phys. Chem., **18**, 325 (1967).
г. Rudolph H. D., Ann. Rev. Phys. Chem., **21**, 73 (1970).
18. Nakamoto K., Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 2nd Ed., Wiley, New York, 1970.
19. а. Potts W. J., Jr., Chemical Infrared Spectroscopy, Vol. I, Wiley, New York, 1963.
б. Miller R. G., Laboratory Methods in Infrared Spectroscopy, Heyden, London, 1965.
20. Krimm S., Infrared Spectra of Solids, in Infrared Spectroscopy and Molecular Structure, Chapter 8, ed. Davies M., Elsevier, New York, 1963.
21. а. Winston H., Halford R. S., J. Chem. Phys., **17**, 607 (1949).
б. Hornig D. F., J. Chem. Phys., **16**, 1063 (1948).
22. Josien M.-L., Fuson N., J. Chem. Phys., **22**, 1264 (1954).
23. а. Allerhand A., Schleyer P. R., J. Amer. Chem. Soc., **85**, 371 (1963).
б. Drago R. S., Kwon J. T., Archer R. D., J. Amer. Chem. Soc., **80**, 2667 (1958).
24. Low M. D., J. Chem. Educ., **47**, A 349, A 415 (1970).
25. а. Slater J. L. et al., J. Chem. Phys., **55**, 5129 (1971).
б. Huber H. et al., Nature Phys. Sci., **235**, 98 (1972).
в. Spiker R. C. et al., J. Amer. Chem. Soc., **94**, 2401 (1972).
г. См. в качестве обзора Ozin G. A., Voet A. V., Accts. Chem. Res., **6**, 313 (1973).
26. а. Richert H., Glemser O., Z. anorg. allgem. Chem., **307**, 328—344 (1961).
б. Hawkins N. J., Coher V. W., Koski W. S., J. Chem. Phys., **20**, 258 (1952).
27. Powell F. X., Lippincott E. R., J. Chem. Phys., **32**, 1883 (1960).

28. a. *Wilson M.K., Hunt G.R., Spectrochim. Acta, 16, 570 (1960).*
6. *Pace E.L., Samuelson H.V., J. Chem. Phys., 44, 3682 (1966).*
29. *Snyder R.G., Hisatsune J.C., J. Mol. Spectr., 1, 139 (1957).*
30. *Price W.C., J. Chem. Phys., 16, 894 (1948).*
31. *Claassen H.H., Weinstock B., Malm J.G., J. Chem. Phys., 28, 285 (1958).*
32. *Becher H., Sawodny W., Nöth H., Meister W., Z. anorg. allgem. Chem., 314, 226 (1962).*
33. Прекрасный анализ работ, посвященных образованию водородных связей, имеется в *Joesten M.D., Schaad L.J., Hydrogen Bonding, M. Dekker, New York, 1974.*
34. *Nozari M.S., Drago R.S., J. Amer. Chem. Soc., 92, 7086 (1970) и ссылки в этой работе.*
35. *Drago R.S., Vogel G.C., Needham T.E., J. Amer. Chem. Soc., 93, 6014 (1971); Marks A.P., Drago R.S., J. Amer. Chem. Soc., 97, 3324 (1975).*
36. *Vogel G.C., Drago R.S., J. Amer. Chem. Soc., 92, 5347 (1970).*
37. *Purcell K.F., Drago R.S., J. Amer. Chem. Soc., 89, 2874 (1967).*
38. *Drago R.S., Wayland B., Carlson R.L., J. Amer. Chem. Soc., 85, 3125 (1963).*
39. *Slejko F.L., Drago R.S., Brown D.G., J. Amer. Chem. Soc., 94, 9210 (1972).*
40. *Schmubach C.D., Drago R.S., J. Amer. Chem. Soc., 82, 4484 (1960); Drago R.S., Wenz D.A., J. Amer. Chem. Soc., 84, 526 (1962).*
41. *Penland R.B., Mizushima S., Curran C., Quagliano J.V., J. Amer. Chem. Soc., 79, 1575 (1957).*
42. *Okaya Y. et al., Abstracts of Papers of 4th International Congress of the International Union of Crystallography, p. 69, Montreal, 1957.*
43. *Cotton F.A. et al., J. Chem. Soc., 1961, 2298, 3735 и ссылки в этой работе.*
44. *Donoghue J.T., Drago R.S., Inorg. Chem., 1, 866 (1962).*
45. *Drago R.S., Meek D.W., J. Phys. Chem., 65, 1446 (1961) и цитированные в ней работы.*
46. *Quagliano J.V. et al., J. Amer. Chem. Soc., 83, 3770 (1961).*
47. *Morris M.L., Busch D.H., J. Amer. Chem. Soc., 78, 5178 (1956).*
48. *Purcell K.F., Drago R.S., J. Amer. Chem. Soc., 88, 919 (1966).*
49. *Shriver D.F., Posner J., J. Amer. Chem. Soc., 88, 1672 (1966).*
50. *Miles M.G. et al., Inorg. Chem., 7, 1721 (1968) и ссылки в этой работе.*
51. *Mizushima S., Nakagawa I., Quagliano J.V., J. Chem. Phys., 23, 1367 (1955); Barrow G., Krueger R., Basolo F., J. Inorg. Nucl. Chem., 2, 340 (1956).*
52. *Chatt J., Duncanson L.A., Venanzi L.M., J. Chem. Soc., 1955, 4461; 1956, 2712.*
53. *Lewis J., Nyholm R.S., Smith P.W., J. Chem. Soc., 1961, 4590.*
54. *Sabatini A., Bertini I., Inorg. Chem., 4, 959 (1965).*
55. *DeStefano N.J., Burmeister J.L., Inorg. Chem., 10, 998 (1971).*
56. *Burmeister J.L., Coord. Chem. Rev., 3, 225 (1968).*
57. *Norbury A.H., Sinha A.I., Quart. Rev. Chem. Soc., 24, 69 (1970).*
58. *Allen A.D., Senoff C.V., Chem. Comm., 1965, 621; Allen A.D. et al., J. Amer. Chem. Soc., 89, 5595 (1967); Allen A.D., Bottomley F., Accts. Chem. Res., 1, 360 (1968).*
59. *Collman J.P., Kang Y., J. Amer. Chem. Soc., 88, 3459 (1966).*
60. *Yamamoto I. et al., Chem. Comm., 79; 1967, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 700 (1966).*
61. *Chock P.B., Halpern J., J. Amer. Chem. Soc., 88, 3511 (1966).*
62. *Vaska L., Chem. Comm., 1960, 614.*
63. *Gatehouse B.M., Livingston S.E., Nyholm R.S., J. Chem. Soc., 1957, 4222; Addison C.C., Gatehouse B.M., J. Chem. Phys., 1960, 613.*
64. *Ferraro J.R., J. Inorg. Nucl. Chem., 10, 319 (1959).*
65. *Nakamoto K. et al., J. Amer. Chem. Soc., 79, 4904 (1957); Barraclough C.G., To-be M.L., J. Chem. Soc., 1961, 1993.*
66. *Hathaway B.J., Underhill A.E., J. Chem. Soc., 1961, 3091.*
67. *Matwiyoff N.A., Drago R.S., Inorg. Chem., 3, 337 (1964).*
68. *Kriegsman H., Pischtschan S., Z. anorg. allgem. Chem., 1961, 308, 212; Edgell W.F., Ward C.H., J. Mol. Spectr., 8, 343 (1962).*
69. *Ferraro J.R., Long G.J., Accts. Chem. Res., 8, 171 (1975).*
70. *Kaeszi H.D. et al., J. Amer. Chem. Soc., 89, 2844 (1967).*
71. *Wilford J.B., Stone F.G.A., Inorg. Chem., 4, 389 (1965).*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ ОБЩЕГО ХАРАКТЕРА

- А. В области инфракрасной спектроскопии настоятельно рекомендуются следующие работы теоретического плана:
- Jones L. H.*, Inorganic Vibrational Spectroscopy, Vol. 1, M. Dekker, New York, 1971.
- Fately W. G. et al.*, Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations: The Correlation Method, Wiley-Interscience, New York, 1972.
- Woodward L. A.*, Introduction to the Theory of Molecular Vibrations and Vibrational Spectroscopy, Oxford University Press, New York, 1972.
- Barrow G.*, Introduction to Molecular Spectroscopy, McGraw-Hill, New York, 1962.
- Colthup N. B., Daly L. H., Wiberley S. E.*, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, 2nd ed., Academic Press, New York, 1975.
- Davies M.*, ed., Infrared and Molecular Structure, Elsevier, New York, 1963.
- Duncan A. B. F.*, Theory of Infrared and Raman Spectra, in Chemical Applications of Spectroscopy, ed. by West W., (Vol. IX, Technique of Organic Chemistry, ed. by Weissberger A.), Interscience, New York, 1956.
- Herzberg G.*, Spectra of Diatomic Molecules, 2nd ed., Van Nostrand, Princeton, 1950.
- Herzberg G.*, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Van Nostrand, Princeton, 1945.
- Вильсон Е., Дешиус Дж., Кросс П. Теория колебательных спектров молекул — М.: ИЛ, 1960.
- Steele D.*, Theory of Vibrational Spectroscopy, W. B. Saunders Company, Philadelphia, 1971.
- Jones L. H.*, Inorganic Vibrational Spectroscopy, Vol. 1, M. Dekker, New York, 1971.
- Davies M.*, ed., Infrared Spectroscopy and Molecular Structure, Elsevier, Amsterdam, 1963.
- Nakamoto K.*, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 2nd ed., Wiley, New York, 1970.
- Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Практическое руководство — М.: Мир, 1965.
- Финч А. и др. Применение длинноволновой ИК-спектроскопии в химии. — М.: Мир, 1973.
- Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул — М.: ИЛ, 1963.
- Беллами Л., Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул, — М.: МИР, 1971.
- Ferraro J. R.*, Low Frequency Vibrations of Inorganic Coordination Compounds, Plenum Press, New York, 1971.
- Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds, Vols. 1 — (1968 —), Specialist Periodical Reports of the Chemical Society, London.
- Sadtler Standard Spectra, Sadtler Research Laboratories, Philadelphia, Pa. (Набор спектров для идентификации, определения чистоты соединений и т.д.)
- Szymanski H. A.*, ed., Raman Spectroscopy, Plenum Press, New York, 1967; Vol. 2, 1970.
- Brandmüller J., Moser H.*, Einführung in die Ramanspektroskopie, Darmstadt, 1962.
- Anderson A.*, ed., The Raman Effect, Vols. 1 and 2, M. Dekker, New York, 1971.
- Tobin M. C.*, Laser Raman Spectroscopy, Wiley, New York, 1971; Vol. 35 in Chemical Analysis, *Elving P. J., Kolthoff I. M.*, ed.
- Tobias R. S.*, J. Chem. Educ., 44, 2, 70 (1967).
- Königstein J. A.*, Introduction to the Theory of the Raman Effect, Reidel D., Dordrecht, 1972.
- Moore C. B.*, ed., Chemical and Biochemical Applications of Lasers, Academic Press, New York, 1974.

Упражнения

1. Рассмотрите структуру молекулы N—SF_3 симметрии C_{3v} .
- а. Покажите, что ее полное представление имеет вид $E = 15$, $2C_3 = 0$, $3\sigma_v = 3$.
- б. Каким образом можно установить, что указанное полное представление состоит из неприводимых представлений $4A_1$, $1A_2$ и $5E$?
- в. Покажите, что $4A_1 + 1A_2 + 5E$ эквивалентно $E = 15$. $2C_3 = 0$ и $3\sigma_v = 3$.

г. Укажите типы симметрии разрешенных полос: инфракрасного спектра, и спектра комбинационного рассеяния, если эти полосы поляризованы.

д. Если бы в спектре присутствовали полосы всех разрешенных основных колебаний, то сколько бы их было в перечисленных выше спектрах.

2. Рассмотрите молекулу XeF_4 симметрии D_{4h} . Пользуясь тем же самым методом, что и в упр. 1, покажите, что полное число колебаний можно представить как $A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + A_{2u} + B_{2u} + 2E_u$. Укажите также типы симметрии разрешенных полос в ИК-спектре и спектре КР, в том числе поляризованных. Сколько полос разрешенных основных колебаний должно наблюдаться в каждом спектре (в том числе поляризованных полос в спектре КР)?

3. Рассмотрите молекулу *транс*- N_2F_2 .

а. К какой точечной группе она относится?

б. Сколько основных комбинаций можно ожидать для этой молекулы?

в. К каким неприводимым представлениям они относятся?

г. В чем различие между колебаниями A_u и B_u ?

д. Какие колебания активны в ИК-спектре и какие в спектре КР?

е. Сколько должно быть поляризованных линий?

ж. Сколько должно быть линий, одинаковых для ИК-спектра и спектра КР?

Согласуется ли этот результат с правилом о центре симметрии?

з. К какому типу симметрии относятся следующие колебания: валентное колебание $\text{N}-\text{N}$, симметричное и асимметричное валентные колебания $\text{N}-\text{F}$?

и. Могут ли колебания $\text{N}-\text{N}$ и $\text{N}-\text{F}$ взаимодействовать?

4. Укажите, к каким неприводимым представлениям относятся колебания следующих молекул и сколько ожидается колебаний, активных в ИК-спектре и спектре КР? Сколько полос будет поляризовано?

а. *цис*- N_2F_2 [(C_{2v})]; 5 колебаний, активных в ИК-спектре ($3A_1, 2B_2$), и 6 колебаний, активных в спектре КР ($3A_1, A_2, 2B_1$).

б. Линейная молекула N_2F_2 ($D_{\infty h}$).

5. а. Почему *цис*- N_2F_2 относится к точечной группе C_{2v} , а не к D_{2h} ?

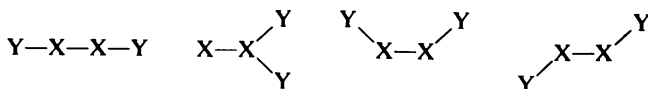
б. Какой элемент симметрии, необходимый для точечной группы D_{4h} , отсутствует в пирамидальной структуре SF_4 , (т.е. какой элемент симметрии порождает все недостающие до группы D_{4h} операции)?

6. Спектр газообразного HCl в дальней ИК-области содержит ряд линий, отстоящих одна от другой на $20,68 \text{ см}^{-1}$. (Напомним, что для использования приведенных в книге уравнений волновое число надо перевести в частоту.)

а. Вычислите момент инерции HCl .

б. Вычислите равновесное межъядерное расстояние.

7. На основании общих представлений о валентности X и Y гипотетическое вещество X_2Y_2 может иметь следующие структуры:



В ИК-спектре газообразного вещества X_2Y_2 найдено несколько полос с P -, Q - и R -ветвями. Какие структуры можно отвергнуть на основании этих данных?

8. Частота основного колебания $X-H$ в молекуле $A-X-H$ составляет 3025 см^{-1} . Какую частоту следует ожидать для колебания $X-D$? Объясните, почему снижение частоты колебания $X-D$ по сравнению с частотой колебания $X-H$ составляет только половину ожидаемой величины и почему дейтерирование влияет также на частоту валентного колебания $A-X$? Может ли измениться частота деформационного колебания $A-X-H$ за счет дейтерирования молекулы и почему?

9. Сколько нормальных колебаний имеет плоская молекула BCl_3 ? Найдите эти колебания в приложении III. Укажите, какие из них будут активными в ИК-спектре. Подтвердите этот вывод, применив метод, изложенный в разд. 6.13. Какие линии в спектре КР поляризованы, а какие деполаризованы? Какие полосы будут параллельными, а какие перпендикулярными?

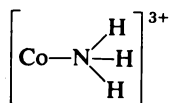
10. Спектральные полосы GeH_4 отнесены следующим образом: 2114 см^{-1} T_2 , 2106 см^{-1} A_1 , 931 см^{-1} E , 819 см^{-1} T_2 . Обозначьте эти полосы, используя символы ν_n . (Колебания E нумеруются после однократно вырожденных симметричных и асимметричных колебаний, а колебания T — после колебаний E .) Обратитесь к приложению III для того, чтобы установить форму каждого из этих колебаний и отнести их к валентным или деформационным колебаниям.

11. Рассмотрите нормальные колебания плоской молекулы ZXY_2 (приложение III). Используя таблицу характеров, подтвердите отнесение ν_5 к типу B_2 , а ν_6 — к типу B_1 и объясните, как вы это сделали.

12. а. Определите активность нормальных колебаний молекулы XY_3 , имеющей структуру тригональной бипирамиды, в ИК-спектре и спектре КР (приложение III).

б. Есть ли у этой молекулы центр симметрии?

13. В спектре $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{ClO}_4)_3$ имеются полосы при 3320, 3240, 1630, 1352 и 803 см^{-1} . При отнесении колебаний аммиака комплекс рассматривается как молекула симметрии C_{3v} :



Рассмотрите форму колебаний этой молекулы, пользуясь приложением III. На основании данных гл. 4 и 6 произведите отнесение этих колебаний. Используя символы ν_n для обозначения соответствующих им полос, опишите их как валентные, деформационные и т. д.

14. Каких изменений можно ожидать в ИК-спектре $\text{CH}_3\text{COSCH}_3$, если координация происходит через:

а) кислород?

б) серу?

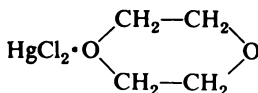
15. В каком случае и почему спектр координированного $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PO}$ будет больше всего похож на спектр свободного лиганда:

а. При координации через кислород?

б. При координации через азот?

16. Используя в качестве силовой постоянной валентного колебания $\text{C}-\text{C}$ значение $4,5 \cdot 10^5$ дин/см, вычислите волновое число (в см^{-1}) для этого колебания.

17. Соединение

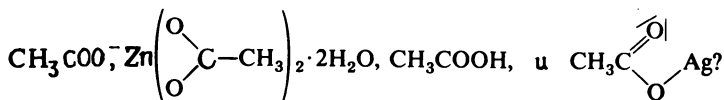


может быть линейным полимером, в котором диоксан имеет конформацию кресла, или мономером, состоящим из бидентатной молекулы диоксана, которая имеет конформацию ванны. Как различить эти две структуры с помощью ИК-спектроскопии и спектроскопии КР?

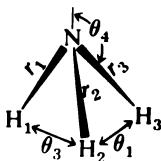
18. У какого комплекса должно быть больше колебаний $\text{N}-\text{O}$:



19. Как различается поглощение группы CO (по числу полос поглощения и по их частотам) в следующих соединениях:



20. Определите полное представление колебаний приведенной ниже молекулы NH_3 , используя r и θ (θ_2 не показан). Примените проекционные операторы для определения колебательных волновых функций.



21. Рассмотрите тетраэдрический анион BCl_4^- .
- Сколько полос следует ожидать в его ИК-спектре?
 - Сколько полос следует ожидать в спектре КР этого соединения?
 - Сколько линий в спектре КР будет поляризовано?
 - Сколько полос, обусловленных валентным колебанием B—Cl , должно быть в ИК-спектре?
22. Частота валентного колебания C—N кислоты Льюиса CHCl_3 , связанной водородной связью, снижается при дейтерировании.
- Чем объясняется теоретическое значение коэффициента 1,4?
 - Чем можно объяснить более низкую величину наблюдаемого коэффициента?
 - Объясните, почему снижается частота валентного колебания C—N в молекуле CH_3Cl в растворе основания Льюиса Et_3N ?
 - Объясните, почему частота валентного колебания C—D при образовании аддукта CDCl_3 с Et_3N снижается в меньшей степени, чем частота C—H в аддукте CHCl_3 ?
23. Соединение $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ характеризуется двумя валентными колебаниями, активными в ИК-спектре, полосы поглощения которых лежат при 545 и 514 см^{-1} . В ИК-спектре пятикоординационного аддукта $\text{B}(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ (где B — основание) наблюдается единственная полоса при 550 см^{-1} , обусловленная валентным колебанием Sn—C .
- Сколько должно быть полос валентных колебаний Sn—C для тетраэдрической структуры $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$?
 - Сколько следует ожидать полос валентных колебаний Sn—C для тригонально-бипирамидальной структуры аддукта, если метильные группы лежат в плоскости?
 - Как объяснить наблюдаемый спектр?
24. а. Сколько нормальных колебаний, включая валентное колебание Sn—Cl , активное в ИК-спектре, следует ожидать для шестикоординационной частицы $\text{cis-SnCl}_4\text{X}_2$?
- б. Кратко опишите правила отбора для ИК-спектроскопии и спектроскопии КР.
25. Молекула пентакарбонила железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$ относится к точечной группе D_{3h} .
- Определите число основных колебаний, активных в ИК-спектре и спектре КР, которое следует ожидать для данного соединения, а также их неприводимые представления.
 - Определите число полос поглощения, обусловленных валентным колебанием карбонильной группы, которое активно в ИК-спектре?
26. Рассмотрите следующие данные, полученные методом ИК-спектроскопии, взятые из книги Накамото [18]:

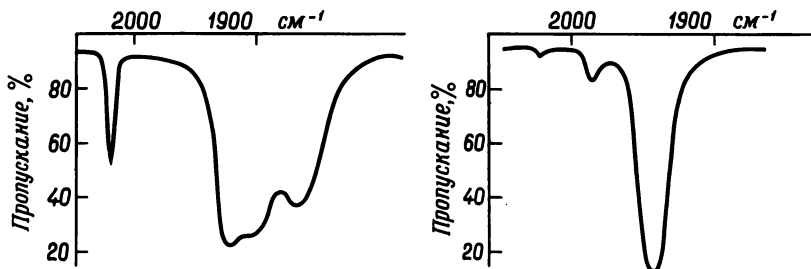
$\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]$	2125 см^{-1}
$\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6]$	2060 см^{-1}
$\text{K}_5[\text{Mn}(\text{CN})_6]$	2048 см^{-1}

Рассмотрите тенденцию в изменении частоты валентного колебания C — N с точки зрения связывания в комплексах, а также влияние связывания на силовые постоянные и частоты. Что можно сказать о силовых постоянных связи Mn — C в соединениях этого ряда?

27. ИК-спектроскопия и спектроскопия КР приносят очень большую пользу при определении стереохимии комплексов карбониллов металлов и различных замещенных карбониллов металлов. Валентное колебание C = O часто анализируют отдельно от остальной части молекулы (объясните, справедливо ли такое допущение).

а. Установите симметрию разрешенного в ИК-спектре и спектре КР валентного колебания CO в соединениях $\text{Cr}(\text{CO})_6$ и $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ (рассматривайте L как точечный лиганд).

б. Сделайте то же самое для $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{DTH}$ (DTH — бидентатный лиганд $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$) и *транс*- $\text{Mo}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2$. Объясняют ли сделанные выводы изображенные ниже ИК-спектры? (Вспомните допущения, заложенные в анализ.)



7. СПЕКТРОСКОПИЯ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА — ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ АСПЕКТЫ

ВВЕДЕНИЕ [1, 2, 3]

В настоящей главе изложены основные принципы метода ЯМР. Читатель, овладевший материалом этой главы, будет иметь минимум знаний, необходимый для интерпретации результатов, полученных с помощью метода ЯМР в условиях медленного прохождения через резонанс, а также методом импульсного ЯМР с фурье-преобразованием. В следующей главе изложенные здесь отдельные важные концепции рассматриваются на более высоком уровне. Кроме того, в гл. 8 пойдет речь о различных применениях метода ЯМР. Прочитав гл. 7 целиком и отдельные разделы гл. 8, читатель сможет получить хорошее представление о методе ЯМР.

Спиновое квантовое число как протонов, так и нейтронов равно $1/2$, и в зависимости от того, спарены в ядре спины этих частиц или нет, ядро может характеризоваться нулевым или ненулевым результирующим ядерным спиновым квантовым числом I . Если спины всех частиц спарены, результирующего спина у ядра нет, и ядерное спиновое квантовое число равно нулю. В таком случае говорят, что спин ядра равен нулю; модель такого ядра показана на рис. 7.1,а. Если $I = 1/2$, ядро имеет один результирующий неспаренный спин, и этот неспаренный спин обуславливает появление у ядра ядерного магнитного момента μ . Распределение положительного заряда в таком ядре сферическое. Представление о свойствах ядра с $I = 1/2$ дает изображенная на рис. 7.1,б вращающаяся сфера (см. далее). Если $I \geq 1$, ядро имеет спин, связанный с этим квантовым числом, а распределение ядерного заряда является несферическим (рис. 7.1,в). В таком случае говорят, что ядро обладает квадрупольным моментом eQ , где e — единичный электрический заряд, а Q — мера отклонения распределения ядерного заряда от сферически симметричного. Для сферических ядер eQ равно нулю. Положительная величина Q говорит о том, что заряд ориентирован вдоль направления главной оси (рис. 7.1,в), тогда как при отрицательной величине Q происходит накопление заряда в направлении, перпендикулярном главной оси (рис. 7.1,г).

Ядра с четными числами протонов и нейтронов принадлежат к типу изображенному на рис. 7.1,а. Примерами таких ядер являются ядра ^{16}O , ^{12}C и ^{32}S . Значения I , μ и eQ для многих других ядер приведены в таблицах [1—3], поэтому значительно проще найти эти параметры в литературе, чем заниматься их вычислениями. Такие же таблицы имеются и в нашей книге (приложение IX).

Спектры ЯМР чаще всего исследуются для ядер с $I = 1/2$, к которым относятся, например, ^1H , ^{13}C , ^{31}P и ^{19}F . Для ядер с $I \geq 1$ также можно

получить спектры ЯМР, однако для ядер с $I = 0$ такие спектры зарегистрировать нельзя.

Неспаренный ядерный спин ведет к возникновению ядерного магнитного момента. Разрешенные ориентации вектора ядерного магнитного момента в магнитном поле определяются квантовым числом углового момента ядерного спина m_I . Это квантовое число принимает

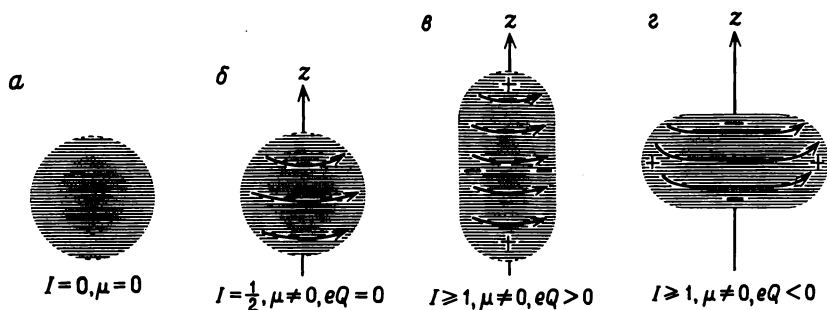


Рис. 7.1. Различные типы ядер.

значения $I, I - 1, \dots, (-I + 1), -I$. Если $I = 1/2$, $m_I = \pm 1/2$, что соответствует ориентациям вектора магнитного момента в направлении магнитного поля и против него. При $I = 1$ m_I принимает значения 1, 0 и -1 , что соответствует ориентациям вектора магнитного момента параллельно полю, перпендикулярно полю и антипараллельно полю. В отсутствие магнитного поля все ориентации ядерного момента вырождены, но при наложении внешнего поля вырождение снимается. Как

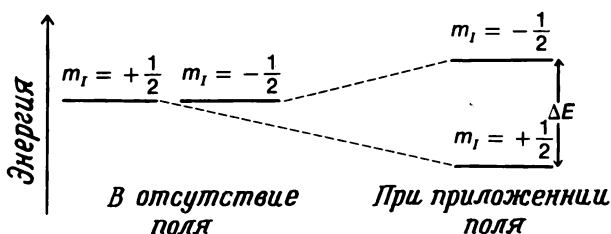


Рис. 7.2. Расщепление состояний с $m = \pm 1/2$ в магнитном поле.

показано на рис. 7.2, для ядер с $I = 1/2$ состояние с $m_I = +1/2$ оказывается более низким по энергии, чем состояние с $m_I = -1/2$. При обычно используемых напряженностях магнитного поля разность энергий между этими двумя состояниями соответствует энергии радиочастотного излучения. Таков диапазон энергии переходов в методе ЯМР.

КЛАССИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА ЯМР—УРАВНЕНИЯ БЛОХА

7.1. НЕКОТОРЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Начнем классическое описание ЯМР с основ физики магнетизма и с определения терминов, которые необходимы для понимания этого явления. *Очень важно понять, что представляет собой угловой момент.* Электрические заряды, вращающиеся вокруг некоторой точки, обладают угловыми моментами. Угловой момент в плоскости ρ (ϕ) выражается как произведение $\mathbf{r} \times m\mathbf{v}$, где вектор \mathbf{r} (рис. 7.3) характеризует положение вектора частицы e ; \mathbf{v} —вектор ее скорости. m —масса,

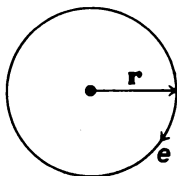


Рис. 7.3. Циркуляция заряда приводит к угловому моменту в плоскости.

а ϕ —изменение угла, откуда и возникает термин «угловой момент». Угловой момент ρ перпендикулярен плоскости, в которой вращается заряд, а направление вектора углового момента определяется правилом правой руки. Для случая, изображенного на рис. 7.3, вектор направлен к плоскости страницы.

Ядро порождает более сложную трехмерную задачу. Полный угловой момент ядра характеризуется \mathbf{J} , но удобнее определить безразмерный оператор углового момента \hat{I} по формуле

$$\hat{J} = \hbar \hat{I} \quad (7.1)$$

С угловым моментом связан классический магнитный момент μ_N , вектор которого можно рассматривать как параллельный вектору \mathbf{J} , поэтому

$$\mu_N = \gamma \mathbf{J} = \gamma \hbar \hat{I} \quad (7.2)$$

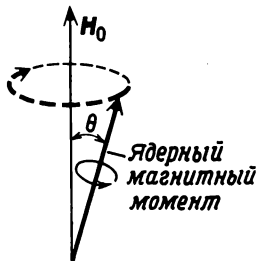
где γ —магнитогирическое (иногда называемое гиромангнитным)* отношение, постоянное для данного ядра. Из уравнения (7.2) видно, что гиромангнитное отношение суть отношение ядерного магнитного момента к ядерному угловому моменту.

* В советской литературе принят именно этот термин, хотя на самом деле гиромангнитным отношением следовало бы назвать величину, обратную γ .—Прим. перев.

7.2. ПОВЕДЕНИЕ МАГНИТНОЙ СТРЕЛКИ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Ядро с магнитным моментом можно рассматривать как магнитную стрелку. При наложении внешнего магнитного поля магнитная стрелка будет прецессировать вокруг вектора наложенного поля H_0 , как это показано на рис. 7.4. Здесь θ — угол между вектором магнитного момента

Рис. 7.4. Прецессия ядерного магнитного момента в приложенном поле с напряженностью H_0 .



и направлением магнитного поля; ω — частота прецессии ядерного момента, называемая ларморовой частотой. Мгновенное движение ядерного момента (указанного стрелкой на штриховой окружности) происходит тангенциально к окружности и перпендикулярно μ и H_0 . Магнитное поле заставляет магнитный момент вращаться, что приводит к его прецессии вокруг направления приложенного поля. В будущем нам понадобится уравнение для описания прецессии магнита в магнитном поле. Наложенное магнитное поле H_0 вызывает действующий на μ момент вращения τ , который выражается векторным произведением

$$\tau = \mu \times H_0 \quad (7.3)$$

Из правила правой руки следует, что момент на рис. 7.4 прецессирует по часовой стрелке, а момент вращения и вектор мгновенного движения перпендикулярны μ и H_0 . Согласно закону Ньютона, сила равна производной момента по времени, поэтому момент вращения есть производная углового момента по времени

$$\tau = \frac{d}{dt} (\hbar I)$$

С учетом уравнения $\mu = \gamma \hbar I$ уравнение для прецессии момента принимает вид

$$\frac{d\mu}{dt} = \frac{\gamma d(\hbar I)}{dt} = \gamma \tau$$

или

$$\frac{d\mu}{dt} = \dot{\mu} = -\gamma H_0 \times \mu \quad (7.4)$$

(Точкой обозначается производная какой-либо величины по времени, в данном случае производная μ ; появление знака минус объясняется изменением порядка сомножителей в векторном произведении.) Таким

образом, ларморова частота ω , или частота прецессии, выражается по формуле

$$\omega = |\gamma|H_0 \quad (7.5)$$

где знак γ определяет направление прецессии. В соответствии с уравнением (7.5) частота прецессии зависит от напряженности наложенного магнитного поля и гиромагнитного отношения ядра. Энергия системы выражается с помощью скалярного произведения μ и H_0

$$E = -\mu \cdot H_0 = -|\mu| |H_0| \cos \theta \quad (7.6)$$

7.3. ВРАЩАЮЩАЯСЯ СИСТЕМА КООРДИНАТ

Анализ эксперимента ЯМР значительно облегчает математический прием, смысл которого состоит во введении вращающейся системы координат, или *вращающегося остова*. На рис. 7.5 показана система декартовых координат x , y и z . Вращающийся остова состоит из осей u и v ,

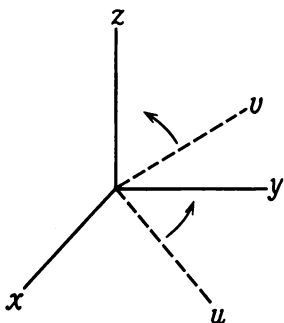


Рис. 7.5. Вращающийся остова u , v , z в декартовой системе координат x , y , z .

вращающихся с одинаковой частотой ω_1 в плоскости xu , причем ось z является общей для обеих систем координат. Если переместить наблюдателя на этот остова, то при условии, что частота вращения остова ниже, чем ларморова частота, ему будет казаться, что частота прецессии снизилась, что в свою очередь соответствует снижению напряженности наложенного поля. Обозначив это якобы более слабое поле H_{eff} , для момента прецессирующего, во вращающемся остове, получим выражение

$$\dot{\mu} = -\gamma H_{\text{eff}} \times \mu \quad (7.7)$$

где $|H_{\text{eff}}| < |H_0|$. Очевидно, что H_{eff} должна быть функцией ω_1 , и если ω_1 выше частоты прецессии ω , то наблюдателю будет казаться, что момент прецессирует в противоположном направлении, т.е. что z -компонента поля изменила направление. Эффективную напряженность поля H_{eff} можно записать как

$$H_{\text{eff}} = \left[H_0 - \frac{\omega_1}{\gamma} \right] e_z \quad (7.8)$$

где \mathbf{e}_z — единичный вектор вдоль оси z ; μ зависит от времени следующим образом:

$$\dot{\mu} = -\gamma \left\{ \left(H_0 - \frac{\omega_1}{\gamma} \right) \mathbf{e}_z \right\} \times \mu \quad (7.9)$$

Если $\omega_1 = \omega = \gamma H_0$, тогда $|H_{\text{eff}}| = 0$, и μ окажется постоянным. Таким образом, в остове, вращающемся с ларморовой частотой, μ от времени не зависит, и тем самым задача значительно упрощается.

7.4. ВЕКТОРЫ НАМАГНИЧЕННОСТИ И РЕЛАКСАЦИЯ

Представления, изложенные в настоящем разделе, имеют жизненно важное значение для понимания явления ЯМР. Понятие релаксации мы будем развивать постепенно, по мере накопления необходимой информации. Практически надо рассмотреть ансамбль, или большое число моментов, поскольку в ЯМР эксперимент проводится над объемом вещества. Отдельные моменты в образце складываются, что дает результирующий вектор намагниченности \mathbf{M}

$$\mathbf{M} = \sum_i \mu_i \quad (7.10)$$

В ансамбле спинов, находящихся в магнитном поле, наиболее выгодны и поэтому имеют более низкую энергию ориентации спинов вдоль направления поля. Однако тепловое движение атомов и молекул мешает такой ориентации, поэтому наблюдается лишь незначительная результирующая намагниченность. Уравнение для прецессии \mathbf{M} аналогично уравнению для прецессии μ :

$$\dot{\mathbf{M}} = -\gamma \mathbf{H}_0 \times \mathbf{M} \quad (7.11)$$

Образец, помещенный в магнитное поле при постоянной температуре, постепенно приходит в тепловое равновесие. В таком состоянии намагниченность M_0 выражается по формуле

$$|M_0| = \frac{N_0 \mu^2}{3kT} I(I+1) H_0 \quad (7.12)$$

где k — постоянная Больцмана, а N_0 — число магнитных моментов в единице объема (т.е. число спинов в единице объема). Уравнение (7.12) вытекает из уравнения (7.6), если спины подчиняются распределению Больцмана. Для H_2O при 27°C и $H_0 = 10000 \text{ Э}$ $M_0 \approx 3 \cdot 10^{-6} \text{ Э}$.

Описание намагниченности не закончено, поскольку равновесие — это не статическая картина, а динамический процесс, в ходе которого любой ядерный момент может быстро изменить свою ориентацию относительно поля. Механизм переориентации связан с зависящими от времени магнитными полями, возникновение которых обусловлено молекулярным движением магнитных ядер в образце. Допустим, что ядро В, имеющее магнитный момент, перемещается вблизи ядра А (рис. 7.6),

вектор ядерного момента которого противоположен направлению поля. Спин ядра А может изменить ориентацию под действием флуктуирующего магнитного поля, создаваемого движущимся ядром В. В результате увеличится поступательная или вращательная энергия молекулы, в которую входит ядро В, поскольку ядро А, переходящее в более устойчивое состояние с ориентацией по полю, отдает ему часть своей

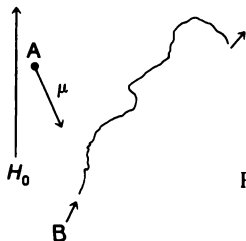


Рис. 7.6. Механизмы релаксации.

энергии. Описанный процесс носит название *спин-решеточной релаксации*. Ядро В рассматривают как решетку, и оно может быть магнитным ядром той же самой или другой молекулы образца или молекулы растворителя. В качестве решетки не должны выступать протоны, но зато ею могут быть, например, неспаренные электроны той же самой или другой молекулы. Для того чтобы мог проходить этот релаксационный процесс, флуктуирующее поле, создаваемое движением магнитных ядер, должно иметь частоту, совпадающую с частотой перехода ЯМР. На самом деле движущиеся магнитные ядра создают флуктуирующие магнитные поля, охватывающие широкий частотный диапазон, и необходимая для перехода частота является лишь составной частью этого диапазона.

При взаимодействии ядер А и В может проходить и другой процесс, в ходе которого ядро В с $m_I = +1/2$ переходит в состояние с более высокой энергией с $m_I = -1/2$, тогда как m_I ядра А меняется от $-1/2$ до $+1/2$. В результате этого процесса, называемого *спин-спиновой релаксацией*, результирующий спин не меняется.

Для того чтобы лучше понять природу релаксационных процессов, посмотрим, как снижается намагниченность во времени. Пусть вначале вектор намагниченности лежит вдоль оси u (рис. 7.7,а). Если поместить эту систему в поле, направленное вдоль оси z , M_u уменьшается, а M_z возрастает, причем, как правило, с разными скоростями. Например, на рис. 7.7,б u -компонента уже исчезла, но z -компонента еще не достигла равновесной величины, поскольку она растет и дальше (рис. 7.7,е). Рост и падение намагниченности — процессы первого порядка, поэтому Блох предложил следующее уравнение, описывающее изменения трех компонент намагниченности во времени (если поле направлено вдоль оси z , существуют все три компоненты намагниченности u , v и z):

$$\dot{M}_u = -\frac{M_u}{T_2} \quad \dot{M}_v = -\frac{M_v}{T_2} \quad (7.13)$$

и

$$\dot{M}_z = -\frac{1}{T_1}(M_z - M_0) \quad (7.14)$$

где $1/T_2$ и $1/T_1$ — константы скорости первого порядка, M_0 — равновесная намагниченность вдоль оси z ; компоненты u и v при

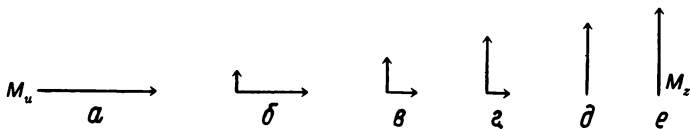


Рис. 7.7. Падение компоненты \bar{M}_u и рост компоненты M_z при изменении направления вектора напряженности поля от u до z .

равновесии равны нулю. Как правило, $1/T_2 \geq 1/T_1$. Вместо констант скорости $1/T$ чаще используют обратные им величины (т. е. T), которые называют временами жизни или временами релаксации. Поскольку T_1 характеризует z -компоненту, его называют *временем продольной релаксации*, тогда как T_2 называют *временем поперечной релаксации*. T_1 определяет механизм спин-решеточной релаксации, а одним из механизмов, определяющих T_2 , является механизм спин-спиновой релаксации.

7.5. ПЕРЕХОД В ЯМР

Перед тем как приступить к классическому описанию экспериментов ЯМР, следует познакомиться с некоторыми положениями квантовомеханического описания этого эксперимента. Если ядро (без окружающих его электронов) поместить в магнитное поле H_0 , то взаимодействие поля с ядерным магнитным моментом описывает гамильтониан системы

$$\hat{H} = -\boldsymbol{\mu}_N \cdot \mathbf{H}_0 \quad (7.15)$$

где, как следует из уравнения (7.2), $\boldsymbol{\mu}_N = \gamma \hbar \mathbf{I}$. Нижний индекс N указывает на то, что мы имеем дело с ядерным моментом. Мы будем опускать этот индекс, когда факт операций с ядерным моментом очевиден. Совместное использование уравнений (7.2)* и (7.15) дает

$$\hat{H} = -\gamma_N \hbar H_0 \hat{I}_z = -g_N \beta_N H_0 \hat{I}_z \quad (7.16)$$

где γ_N — константа для данного ядра, g_N — ядерный g -фактор, а

$$\beta_N = e \hbar / 2Mc \quad (7.17)$$

где M — масса протона, e — его заряд, а c — скорость света.

* Мы направляем поле H_0 вдоль оси z и поскольку H_y и H_x равны нулю, от нуля отличается только $H_0 \hat{I}_z$, т. е. $H_x \hat{I}_x$ и $H_y \hat{I}_y$ равны нулю, поскольку равны нулю H_x и H_y .

Величины, ожидаемые для оператора \hat{I}_z (ось z совпадает с направлением приложенного поля), определяются квантовым числом m_I , которое принимает значения $I, I - 1, \dots, -I$. Вырождение состояний m_I в отсутствие поля снимается за счет взаимодействия поля H_0 с ядерным магнитным моментом μ_N . Квантованные ориентации этих ядерных моментов на направление приложенного поля H_0 для $I = 1/2$ и $I = 1$

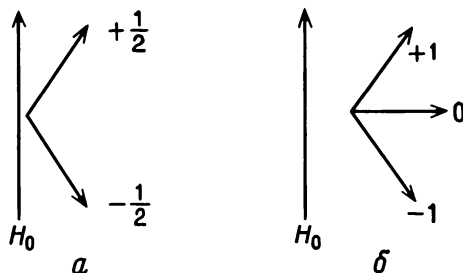


Рис. 7.8. Квантованные ориентации ядерного магнитного момента при $I = 1/2$ (а) и $I = 1$ (б).

показаны на рис. 7.8. Поскольку m_I — это собственные значения оператора \hat{I}_z , собственные значения \hat{H} (т.е. уровни энергии) дает уравнение

$$E = -\gamma \hbar m_I H_0 \quad (7.18)$$

Зависимость энергии от напряженности приложенного поля для $I = 1/2$ показана на рис. 7.9. Параметр g_N для протона положителен, как и β_N ,

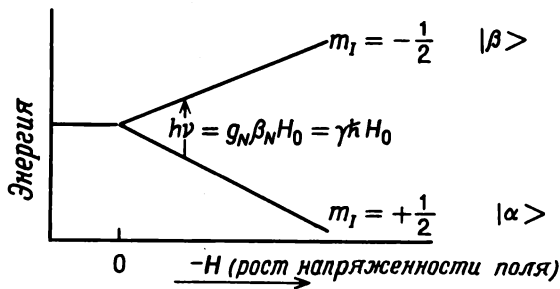


Рис. 7.9. Зависимость энергии состояний с $m_I = \pm 1/2$ от напряженности поля.

поэтому при положительном m_I энергия имеет наименьшее значение. Ядерные волновые функции состояний с $m_I = +1/2$ и $-1/2$ обозначают соответственно $|\alpha\rangle$ и $|\beta\rangle$. При подстановке $m_I = +1/2$ и $m_I = -1/2$ в уравнение (7.18) мы получим, что разность энергий ΔE этих состояний или энергия перехода $h\nu$ для ядра со спином $1/2$ составляет $g_N \beta_N H_0$ или $\gamma \hbar H_0$.

Поскольку энергия состояния с $m_I = +1/2$ ниже, чем энергия состояния с $m_I = -1/2$, заселенность состояния с меньшей энергией при комнатной температуре будет несколько выше, что следует из распределения Больцмана:

$$\frac{N(-1/2)}{N(+1/2)} = \exp(-\Delta E/kT) \approx 1 - \frac{\Delta E}{kT} \text{ при } \Delta E \ll kT \quad (7.19)$$

ΔE составляет около 10^{-3} см^{-1} в поле напряженности $10\,000 \text{ Э}$, а kT — около 200 см^{-1} . При комнатной температуре отношение заселенностей составляет $1,0000066 (+1/2)$ к единице $(-1/2)$. Вероятность нахождения ядерного момента в состоянии с $m_I = +1/2$ равна $(1/2)(1 + \mu H_0/kT)$, а в состоянии с $m_I = -1/2$ равна $(1/2)(1 - \mu H_0/kT)$ [вспомните обсуждение уравнения (7.12)].

При обычно используемой в ЯМР напряженности магнитного поля соответствующие $h\nu$ энергии лежат в радиочастотном диапазоне. Если под прямым углом к H_0 приложить поляризованное по кругу радиочастотное поле (см. далее), то магнитная компонента этого электромагнитного поля H_1 создаст момент вращения для перескока ядерных моментов из состояния с $m_I = +1/2$ в состояние с $m_I = -1/2$, что приведет к переходу.

7.6. УРАВНЕНИЯ БЛОХА

Для того чтобы понять метод ЯМР, необходимо определить изменения намагниченности системы со временем в поле H_1 . Это можно осуществить с помощью уравнения Блоха, для вывода которого в уравнение (7.11), описывающее прецессию намагниченности, надо подставить уравнения (7.13) и (7.14), описывающие процессы релаксации, и перейти к вращающейся системе координат:

$$\dot{\mathbf{M}} = \underbrace{-\gamma \mathbf{H}_{\text{eff}} \times \mathbf{M}}_{\substack{\text{момент} \\ \text{вращения,} \\ \text{создаваемый} \\ \text{магнитным} \\ \text{полем}}} - \underbrace{\frac{1}{T_2}(M_u \mathbf{e}_u + M_v \mathbf{e}_v) - \frac{1}{T_1}(M_z - M_0) \mathbf{e}_z}_{\text{эффект релаксации}} \quad (7.20)$$

При наложении H_1 и переходе к вращающейся системе координат уравнение (7.8) (которое выражает \mathbf{H}_{eff} во вращающейся системе координат) превращается в уравнение (7.21), где система координат вращается

$$\mathbf{H}_{\text{eff}} = \left(H_0 - \frac{\omega_1}{\gamma} \right) \mathbf{e}_z + H_1 \mathbf{e}_u \quad (7.21)$$

с частотой ω_1 , соответствующей частоте осциллирующего поля H_1 , вектор напряженности которого перпендикулярен вектору напряженности H_0 . Уравнение (7.20) является векторным во вращающемся остове, что лучше всего записать с помощью компонент $\mathbf{M} \rightarrow M_u, M_v$ и M_z .

Тремя компонентами уравнения Блоха являются:

$$\dot{M}_u = \frac{dM_u}{dt} = -(\omega_1 - \omega_0) M_v - \frac{M_u}{T_2} \quad (7.22)$$

$$\dot{M}_v = \frac{dM_v}{dt} = (\omega_1 - \omega_0) M_u - \frac{M_v}{T_2} + \gamma H_1 M_z \quad (7.23)$$

$$\dot{M}_z = \frac{dM_z}{dt} = -\gamma H_1 M_v + (M_0 - M_z)/T_1 \quad (7.24)$$

В этих уравнениях ω_0 — ларморова частота, равная γH_0 ; u и v относятся к остову, вращающемуся с частотой ω_1 .

При проведении эксперимента мы контролируем намагниченность в плоскости xy , называемую поперечной компонентой, и с помощью фазочувствительного детектора определяем компоненту намагниченности,

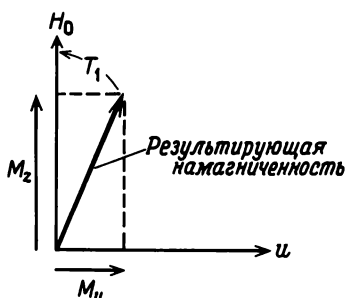


Рис. 7.10. Влияние H_1 на результирующую намагниченность в поле H_0 .

M_z — результирующая z -компонента намагниченности, а не прецессирующий магнитный момент.

индуцированную вдоль оси u . В эксперименте, в котором выполнены условия медленного прохождения (или в стационарном эксперименте), надо измерить только u -компоненту намагниченности, но из-за запаздывания по фазе на 90° , обусловленного электронной детектирующей системой, измеряется компонента, отстающая по фазе от u на 90° . Условия медленного прохождения через резонанс, или стационарные условия, требуют, чтобы напряженность поля H_1 (порядка миллиэрстеда) была намного ниже напряженности поля H_0 (порядка килоэрстеда). Тогда в соответствии с уравнением (7.21) z -компонента доминирует, несмотря на то что ω_1 приближается к ω_0 и первый член ($H_0 = \omega_0/\gamma$) становится малым. (Отметим, что ω_1 — это частота радиочастотного поля, а не ларморова частота прецессии вокруг H_1 , т.е. $\omega_1 \neq \gamma H_1$.) Если ω_1 близка к ларморовой частоте ω_0 , тогда \mathbf{H}_{eff} опрокидывается по направлению к оси u . Поскольку H_0 меняется медленно, результирующим эффектом является медленное изменение H_{eff} . Отдельные ядерные магнитные моменты продолжают прецессировать вокруг \mathbf{H}_{eff} из-за существования момента вращения, который перпендикулярен \mathbf{H}_{eff} . Поэтому \mathbf{M} остается параллельным \mathbf{H}_{eff} и появляется u -компонента. Рис. 7.10 изображает опрокидывание \mathbf{M} , чтобы при прохождении через резо-

нанс он оставался параллельным H_{eff} . Поле H_1 направлено вдоль оси u . Кроме того, на образец наложено переменное поле с частотой, равной частоте вращающегося остова. Статическое поле не опрокидывает вектор намагниченности, так как напряженность H_1 слишком мала.

Как показано на рис. 7.10, процессы релаксации T_1 стремятся сохранить ориентацию M вдоль сильного z -поля. В стационарных условиях все производные по времени равны нулю, поэтому уравнения (7.22), (7.23) и (7.24) равны нулю, что позволяет определить компоненты M :

$$M_u = M_0 \frac{\gamma H_1 T_2^2 (\omega_0 - \omega_1)}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega_1)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (7.25)$$

$$M_v = M_0 \frac{\gamma H_1 T_2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega_1)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (7.26)$$

$$M_z = M_0 \frac{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega_1)^2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega_1)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (7.27)$$

7.7. ЭКСПЕРИМЕНТ ЯМР

Уравнения (7.25)—(7.27) описывают намагниченность образца в так называемом эксперименте медленного прохождения (рис. 7.11). В этом случае образец помещают в сильное однородное магнитное поле, которое заставляет прецессировать его ядра. Затем через образец пропускают радиочастотное излучение, сравнимое по энергии с ΔE , которое вызывает появление поля с напряженностью H_1 . Когда частота излучения генератора равна ларморовой частоте, наступает резонанс и возникает u , v -компонента, доступная измерению. В этом случае в уравнении (7.21) $H_0 \approx \omega_1/\gamma$. С точки зрения квантовой механики при резонансе некоторые ядра возбуждаются из состояния с низкой энергией ($m_I = +1/2$) в состояние с высокой энергией ($m_I = -1/2$) (рис. 7.9) за счет поглощения энергии излучения радиочастотного генератора с частотой, равной ларморовой частоте. Поскольку $\Delta E = h\nu$ и $\omega = 2\pi\nu$, ΔE пропорциональна ларморовой частоте ω . Энергия радиочастотных колебаний поглощается лишь в условиях резонанса ($\omega = 2\pi\nu$). С помощью электронного детектора (рис. 7.11) можно регистрировать частоту, при которой возникает u , v -компонента или происходит поглощение энергии радиочастотного излучения, т.е. резонансную частоту. Более подробно эксперимент ЯМР описывается в книге Пошла и др. [2].

Ларморову частоту и частоту налагаемого радиочастотного излучения можно подобрать двумя способами: при постоянной напряженности магнитного поля (так что ω остается постоянной) меняют частоту радиочастотного поля до наступления резонанса или варьируют напряженность магнитного поля до тех пор, пока ω не станет равной частоте налагаемого радиочастотного излучения (что и делается обычно в приборах для ЯМР). В последнем методе используются фиксированные ча-

стотные элементы (катушки источника и детектора) и измеряется напряженность поля, при которой наступает резонанс, причем в данном случае возможны две конструкции прибора. На рис. 7.11, *а* поле H_0 (z -направление) перпендикулярно ампуле с образцом, в то время как на рис. 7.11, *б* поле H_0 и образец коаксиальны. В некоторых случаях это различие имеет решающее значение (см. далее).

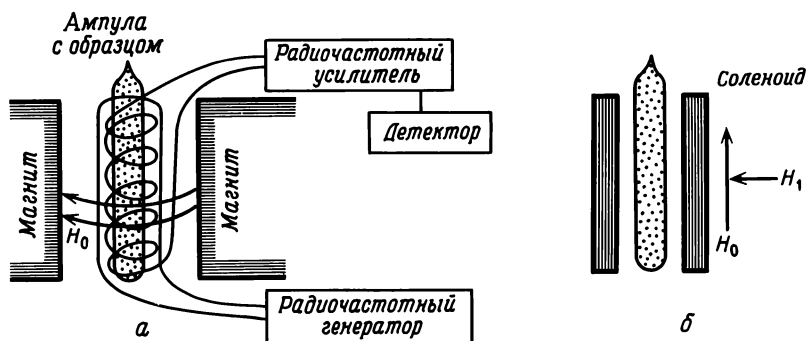


Рис. 7.11. Схема простого спектрометра ЯМР.

Теперь разберем, почему релаксационные процессы, заложенные в уравнения (7.13) и (7.14), должны быть учтены в полном уравнении [(7.20), которое ведет к уравнениям (7.25)—(7.27) для эксперимента медленного прохождения], описывающем поведение намагниченности. Если заселенности ядер в основном и возбужденном состояниях одинаковы, тогда вероятность излучения ядрами энергии в условиях резонанса равна вероятности поглощения ядрами энергии [т.е. переход $m_I(+1/2) \rightarrow m_I(-1/2)$ настолько же вероятен, как и переход $m_I(-1/2) \rightarrow m_I(+1/2)$], поэтому радиочастотный зонд не регистрирует никаких изменений. Как упоминалось ранее, в сильном магнитном поле существует небольшой избыток ядер, ориентированных по полю (в более низком энергетическом состоянии), что приводит к поглощению энергии. По мере поглощения энергии радиочастотного излучения достаточное число ядер в течение конечного промежутка времени может быть переведено в более высокое энергетическое состояние, так что заселенности обоих состояний сравниваются. Вначале энергия будет поглощаться, но затем при уравнивании заселенностей обоих состояний поглощение прекратится. В таком случае говорят, что образец достиг состояния насыщения. Если прибором ЯМР пользоваться правильно, насыщения не произойдет, поскольку ядра могут вернуться в низшее энергетическое состояние без излучения энергии за счет релаксации. В результате в более низкоэнергетическом состоянии всегда имеется избыток ядер, и происходит постоянное поглощение образцом энергии радиочастотного излучения.

Изменение индуцированной магнитным полем i -компоненты намагниченности M_i при прохождении через резонанс описывается уравнением (7.25). При небольшой величине H_1 последним членом в знаменателе этого уравнения можно пренебречь, и линии в спектре ЯМР описываются лорентцевой функцией $A/(a + bx^2)$. Если H_1 имеет большую величину, возникают условия, приводящие к насыщению, и форма спектральной линии за счет вклада члена $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2$ знаменателя значительно отклоняется от лорентцевой. При исключительно высокой мощности источника радиочастотного излучения сигнал наблюдать не удастся, поскольку разность заселенностей состояний с $m_I = +1/2$ и $-1/2$ и, следовательно, результирующая z -компонента намагниченности принимает фактически нулевое значение.

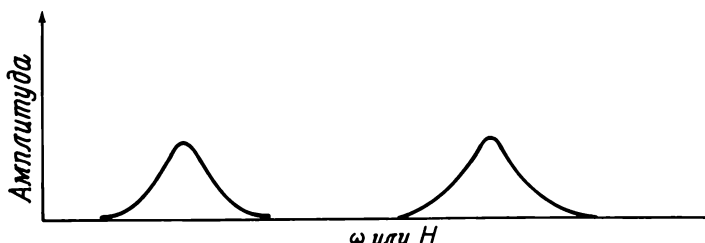


Рис. 7.12. Спектр ЯМР низкого разрешения образца, содержащего протоны двух различных видов.

Большие возможности метода ЯМР обусловлены тем, что резонансная частота при фиксированном поле (или напряженность магнитного поля, при которой ларморова частота становится равной фиксированной частоте) зависит от электронного окружения ядер. Поскольку электроны экранируют ядро, напряженность магнитного поля на ядре H_N отличается от напряженности приложенного магнитного поля

$$H_N = H_0(1 - \sigma) \quad (7.28)$$

где σ — константа экранирования, безразмерный параметр, характеризующий экранирование ядра электронами. Величина константы экранирования зависит от нескольких факторов, которые будут рассмотрены позднее. Уравнение (7.28) говорит о том, что величина H_0 в уравнении (7.21) отличается от H на различных ядрах молекулы, и поэтому H_0 нужно заменить на H_N . Следовательно, при медленном прохождении H_0 намагниченность разных ядер проявит себя индивидуально: если резонанс для одного вида ядер наступит при H_1 , то резонанс для других видов ядер наступит при H_N . Поэтому, например, спектр молекулы с двумя разными видами атомов водорода будет сходен со спектром, изображенным на рис. 7.12.

Следует отметить и другие моменты. Различие в гиромангнитных отношениях разных ядер значительно превышает эффект, обусловленный

экранированием σ , так что можно без труда различать сигналы разных видов ядер образца, например никогда нельзя спутать сигналы ^{19}F и ^1H . Диапазоны резонансных сигналов разных ядер настолько сильно различаются, что для каждого типа ядер созданы свои приборы. В табл. 7.1 представлены условия возникновения резонанса ($h\nu = g_N \beta_N H_0$) для ряда ядер при условии, что напряженность приложенного поля равна 10000 Э.

Таблица 7.1

Ядра, важные для ЯМР

Изотоп	Относительное содержание, %	Частота ЯМР в поле 10 кЭ, МГц	Относительная чувствительность ^а (при постоянном H_0)	Магнитный момент ^б μ	Спин ^в I
^1H	99,9844	42,577	1,0000	2,7927	1/2
$^2\text{H(D)}$	0,0156	6,536	0,0096	0,8574	1
^{10}B	18,83	4,575	0,0199	1,8006	3
^{11}B	81,17	13,660	0,165	2,6880	3/2
^{13}C	1,108	10,705	0,0159	0,7022	1/2
^{14}N	99,635	3,076	0,0010	0,4036	1
^{15}N	0,365	4,315	0,0010	-0,2830	1/2
^{19}F	100	40,055	0,834	2,6273	1/2
^{29}Si	4,70	8,460	0,0785	-0,5548	1/2
^{31}P	100	17,235	0,0664	1,1305	1/2
^{117}Sn	7,67	15,77	0,0453	-0,9949	1/2
^{119}Sn	8,68	15,87	0,0518	-1,0409	1/2

^а Для одного и того же числа ядер: чувствительность к ^1H принята за единицу.

^б В единицах магнетона Бора, $eh/4\pi Mc$.

^в В единицах $h/2\pi$.

В табл. 7.1 частоты даны в мегагерцах (10^6 Гц или 10^6 цикл/с), в то же время положение сигналов протонов типичных органических соединений, обусловленное экранированием, варьирует в интервале только 600 Гц. Для некоторых парамагнитных комплексов сдвиги достигают величины порядка 840 000 Гц, но даже и в таком случае эти сигналы нельзя спутать с сигналами ядер фтора. В табл. 7.1 приведены также относительные чувствительности метода ЯМР к различным ядрам.

Импульсный ЯМР резко отличается от ЯМР медленного прохождения. Более подробно этот метод мы рассмотрим позднее, а пока кратко опишем его в свете уравнения (7.21). Допустим, что через образец пропущен один интенсивный импульс (например, $H_1 \approx 100 \text{ Э} \gg H_0 - \omega_1/\gamma$ для всех протонов). Если обратиться к уравнению для H_{eff}

$$H_{\text{eff}} = H_1 \mathbf{e}_u + (H_0 - \frac{\omega_1}{\gamma}) \mathbf{e}_z$$

то можно видеть, что локальное H_0 меняется от ядра к ядру незначи-

тельно, в то время как изменение H_1 столь велико, что член $H_1 e_u$ доминирует, и H_{eff} практически одинаково на всех ядрах образца. Поэтому сигнал всех ядер будет регистрироваться одновременно. Поскольку H_1 направлено вдоль u , а результирующий вектор, намагниченности — вдоль оси z , из векторного произведения следует, что M должен прецессировать вокруг u . Однако время импульса столь мало (оно меньше времени, необходимого для одного полного оборота прецессии вокруг u), что вектор намагниченности не успеет начать прецессировать вокруг

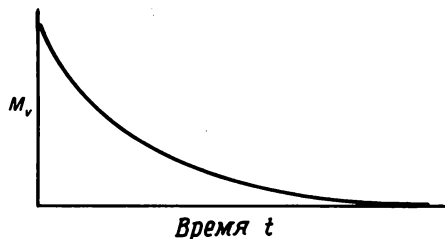


Рис. 7.13. Кривая спада свободной индукции (график изменения намагниченности образца во времени).

u , а просто опрокинется к v . Поэтому v -компонента, измеряемая в этом эксперименте, как M , опрокидывается по направлению к v . Таким образом, например, осуществляют эксперимент в фурье-спектроскопии ЯМР на ядрах ^{13}C . Если длительность сильного импульса велика, ядра начнут прецессировать вокруг H_{eff} , как и в ЯМР медленного прохождения; в этом случае должна появиться u -компонента, а компонента v должна стать нулевой. Импульсный эксперимент таким образом проводить нельзя. Если длительность мощного импульса столь мала*, что в ходе его не успевают произойти процессы релаксации ($t_p \approx 10$ мкс), из уравнений Блоха вытекает следующее выражение для временной зависимости v -компоненты:

$$M_v = \sin(\gamma H_1 t_p) M_0 \exp(-t/T_2) \quad (7.29)$$

Переход от частотной зависимости [уравнение (7.23)] к временной [уравнение (7.29)] осуществляется путем фурье-преобразования уравнения (7.23). Более подробно мы рассмотрим эту тему позднее. В импульсном ЯМР нельзя полагать величину dM_v/dt равной нулю. В соответствии с уравнением (7.29) компонента v намагниченности уменьшается во времени, как это показано на рис. 7.13. Полученная кривая носит название кривой спада свободной индукции; она может быть проанализирована с помощью ЭВМ (через преобразование Фурье, см. далее), что дает

* Позднее мы дадим эквивалентное описание этого эксперимента в терминах распределения частот, которые составляют прямоугольную волну, генерируемую импульсом.

частотный спектр, идентичный лорентцевому в ЯМР медленного прохождения. В табл. 7.2 сравнивается ЯМР медленного прохождения с фурье-спектроскопией ЯМР.

Таблица 7.2

Сопоставление фурье-спектроскопии ЯМР при 100 МГц с ЯМР медленного прохождения^а

Метод ЯМР	Порядок величин частот (Гц), с^{-1}			Что происходит?	Что измеряется?
	γH_0 и ω_1	$\gamma H_0 - \omega_1^6$	γH_1		
Медленное прохождение	10^8	10^0 (в резонансе)	10^0	μ_i прецессируют вокруг H_{eff} , делая столько оборотов, сколько раз мы проходим через резонанс, поэтому M опрокидывается к u	M_u
Фурье-спектроскопия	10^8	10^4	10^6	μ_i (и поэтому M) прецессируют вокруг H_{eff} , совершая в течение импульса $1/4$ оборота или даже меньше, поэтому M опрокидывается по направлению к v	M_v

^а Сравнение проводили по уравнению

$$\gamma H_{\text{eff}} = (\gamma H_0 - \omega_1)e_z + \gamma H_1 e_x$$

причем умножение на γ переводит H_{eff} в частоту (в Гц).

^б Если вы привыкли пользоваться такими единицами, как миллионная доля (м.д.), отметим, что $10^4/10^8 = 100 \cdot 10^{-6} = 100$ м.д.

КВАНТОМЕХАНИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА ЯМР

7.8. СВОЙСТВА \hat{I}

Для более подробного ознакомления с ЯМР вместо классического механического обратимся к квантовомеханическому подходу. Из квантовой механики следует, что для $I = 1/2$ в магнитном поле существуют две разрешенные ориентации вектора спинного углового момента (рис. 7.8). Квантовая механика определяет также, каковы должны быть требования, чтобы под действием подходящего внешнего возмущения, т.е. под действием наложенного осциллирующего магнитного поля, энергия которого соответствует радиочастотному диапазону, происходили переходы между этими двумя энергетическими состояниями. Необходимое направле-

ние вектора напряженности осциллирующего поля можно установить с помощью операторов спинного углового момента.

Собственными значениями оператора I^2 являются $I(I+1)$ (как и в атоме, где для оператора орбитального углового момента $\hat{L}^2\psi = I(I+1)\hbar^2\psi$). Любая компонента \hat{I} (например, \hat{I}_z) коммутирует с \hat{I}^2 , так что можно определить как собственные значения \hat{I}^2 , так и \hat{I}_z . Собственные значения \hat{I}_z выражаются через $I, I-1, \dots, -I$ (подобно величинам m_l для атома, где для z -компоненты углового момента $\hat{L}_z\psi = m_l\hbar\psi$ при $m_l = \pm l, \dots, 0$). Как правило, если два оператора коммутируют, тогда должны существовать собственные функции обоих операторов, для которых можно определить собственные значения.

Определить, коммутируют операторы или нет, нетрудно. Если они коммутируют, тогда, согласно приведенному ранее правилу коммутации (гл. 2),

$$\hat{I}^2\hat{I}_z - \hat{I}_z\hat{I}^2 = 0$$

Эту разность обозначают символом $[\hat{I}^2, \hat{I}_z]$. Аналогичные уравнения можно написать для \hat{I}_x и \hat{I}_y и т.д., т.е.

$$[\hat{I}^2, \hat{I}_x] = [\hat{I}^2, \hat{I}_y] = 0$$

Однако \hat{I}_z не коммутирует с \hat{I}_x или \hat{I}_y , например:

$$\hat{I}_z\hat{I}_y - \hat{I}_y\hat{I}_z \neq 0$$

Поскольку существуют собственные значения \hat{I}^2 , то, определив собственные значения \hat{I}_z , мы тем самым лишили собственных значений \hat{I}_x и \hat{I}_y .

Для операторов \hat{I}_x и \hat{I}_y можно рассчитать средние значения (гл. 3). Эти концепции станут более понятными в том случае, если мы подействуем операторами на спинные волновые функции α и β ядер с $I = 1/2$ и приведем конечные результаты:

$$\begin{aligned}\hat{I}_z\alpha &= (+1/2)\alpha \\ \hat{I}_z\beta &= (-1/2)\beta\end{aligned}\tag{7.30}$$

$$\begin{aligned}\hat{I}_x\alpha &= (1/2)\beta & \hat{I}_x\beta &= (-1/2)\alpha \\ \hat{I}_y\alpha &= (1/2)i\beta & \hat{I}_y\beta &= (-1/2)i\alpha\end{aligned}\tag{7.31}$$

Таким образом, \hat{I}_z имеет собственные значения, поскольку операция над α снова дает α , а операция над β дает β . Операторы \hat{I}_x и \hat{I}_y собственных значений не имеют, поскольку операция над α дает β , а операция над β дает α . Средние значения для какого-нибудь свойства \hat{I}_x или \hat{I}_y определяют с помощью уравнения типа $\int \psi^* \text{оп} \psi d\tau / \int \psi^2 d\tau$. Для α и β выполняются следующие соотношения (такие же соотношения выполняются и для ортонормированных электронных волновых функций):

$$\int \alpha^2 d\tau = \int \beta^2 d\tau = 1 \quad \text{и} \quad \int \alpha\beta d\tau = 0$$

Как упоминалось в гл. 3, для удобства интегралы, используемые при квантовомеханическом описании, записываются с применением *скобок* $|\rangle$, называемых «кет», и $\langle|$, называемых «бра». Интеграл вида $\int (\psi^* \text{оператор } \psi) dt$ записывается как $\langle \psi | \text{Op} | \psi \rangle$, в то время как интеграл вида $\int \psi_1^* \psi_2 dt$ записывается как $\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle$.

7.9. ВЕРОЯТНОСТЬ ПЕРЕХОДОВ

Рассмотрим эффект поля H_1 в квантовомеханическом описании. Если записать осциллирующее поле через амплитуду H_x^0 , мы получим член возмущения в гамильтониане в виде уравнения

$$\hat{H}_{\text{pert}} = -\gamma \hbar H_x^0 \hat{I}_x \cos \omega_1 t \quad (7.32)$$

Поскольку \hat{H} для ядра в z -поле выглядит как $\hat{H} = -\gamma \hbar H_0 \hat{I}_z = -g_N \beta_N H_0 \hat{I}_z$ [уравнение (7.16)], то форма возмущения аналогична, но при переменном x -поле.

Уравнение для вероятности перехода в ЯМР P аналогично уравнению для переходов в видимой и ультрафиолетовой спектроскопии и записывается как

$$P = 2\pi \gamma_N^2 H_1^2 |\langle \varphi^{\text{ex}} | \hat{I}_x | \varphi \rangle|^2 g(\omega) \quad (7.33)$$

где $g(\omega)$ — эмпирическая обобщенная функция формы линии, описывающая, как меняется поглощение вблизи точки резонанса. Чтобы решить уравнение (7.33), необходимо рассчитать матричные элементы вида $\langle \varphi^{\text{ex}} | \hat{I}_x | \varphi \rangle$ и определить, отличны они от нуля или нет.

Получить решение легче всего, построив матрицу, куда сведены все интегралы, которые необходимо рассчитать, чтобы описать поведение системы в магнитном поле в присутствии H_1 и в его отсутствие. Столбцы и строки строят исходя из базисных функций. В том случае, когда мы имеем одно ядро с волновыми функциями ядерных спинов α и β , матрица имеет вид

	α	β
α	$\langle \alpha \hat{H} + \hat{H}_{\text{pert}} \alpha \rangle$	$\langle \alpha \hat{H} + \hat{H}_{\text{pert}} \beta \rangle$
β	$\langle \beta \hat{H} + \hat{H}_{\text{pert}} \alpha \rangle$	$\langle \beta \hat{H} + \hat{H}_{\text{pert}} \beta \rangle$

С помощью такой операции мы перебрали все возможные матричные элементы. Если теперь вычесть E из диагональных матричных элементов, то получится секулярный детерминант, решение которого дает энергии состояний в приложенном поле $(H_0 + H_1)^*$. Результирующие энергии можно затем использовать в секулярных уравнениях (получаемых при умноже-

* Напоминаем, что $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = E \langle \psi | \psi \rangle$. Для ортонормированного базиса $\langle \psi_n | \psi_m \rangle$ равен 1, если $m = n$, но равен нулю, если $m \neq n$. Таким образом, E появляется только на диагонали энергетического детерминанта.

нии секулярного детерминанта на матрицу базиса), решением которых являются волновые функции системы, находящейся в поле. (Отметим аналогию между этими операциями и тем, что мы делали с секулярными детерминантом и уравнениями в разделе, посвященном расчетам по методу Хюккеля, гл. 3.)

Мы начнем с расчета элементов секулярного детерминанта для системы, находящейся в поле H_0 (имеющем только z -компоненту), т. е. с анализа зеемановского эксперимента. Поскольку компоненты x и y поля отсутствуют (имеется только z -компонента), не будет и операторов \hat{I}_x или \hat{I}_y и все матричные элементы вида $\langle \hat{I}_x \rangle$ или $\langle \hat{I}_y \rangle$ будут равны нулю. Недиagonalные элементы $\langle \alpha | \hat{I}_z | \beta \rangle$ и $\langle \beta | \hat{I}_z | \alpha \rangle$ также равны нулю, поскольку $\hat{I}_z | \beta \rangle = -1/2 \beta$, а $\langle \alpha | \beta \rangle$ и $\langle \beta | \alpha \rangle$ имеют нулевые значения. Единственными отличными от нуля матричными элементами являются $\langle \alpha | \hat{I}_x | \alpha \rangle$ и $\langle \beta | \hat{I}_x | \beta \rangle$, причем первый соответствует стабилизации $+1/2$ (т. е. $1/2 \langle \alpha | \alpha \rangle$), а последний дестабилизации $-1/2$. В отсутствие недиагональных элементов собственные значения получаются непосредственно, а функции базиса не смешиваются, так что две волновые функции суть α и β . Если теперь подставить их в уравнение (7.33) вместо ϕ и ϕ^* , матричный элемент станет равным нулю, а переход неразрешенным ($\langle \alpha | \beta \rangle = 0$).

Рассмотрим далее, что произойдет, если в зеемановском эксперименте вдоль оси x наложить еще поле H_1 . Теперь необходимо рассмотреть матричные элементы \hat{I}_x . Диагональные элементы $\langle \alpha | \hat{I}_x | \alpha \rangle$ равны нулю ($\langle \alpha | \hat{I}_x | \alpha \rangle = 1/2 \langle \alpha | \beta \rangle = 0$), но недиагональные элементы $\langle \alpha | \hat{I}_x | \beta \rangle$ отличны от нуля. Поскольку напряженность поля H_1 мала по сравнению с напряженностью поля H_0 (z -компонента), эти недиагональные матричные элементы настолько малы, что практически не влияют на энергию (влияние \hat{I}_z на диагональные элементы такое же, как и в зеемановском эксперименте). Однако небольшие по величине недиагональные матричные элементы имеют большое значение. Они создают механизм возбуждения переходов от α до β , поскольку новые волновые функции для системы, на которую наложено поле H_1 (т. е. полученные после диагонализации нашей матрицы), подмешивают немного β -состояния к α -зеемановскому состоянию и немного α -состояния к β -зеемановскому состоянию. Новая волновая функция для α -зеемановского состояния теперь выглядит как $\phi = \sqrt{1-a^2} |\alpha\rangle + a |\beta\rangle$, где $a \ll 1$; аналогичное изменение происходит и в случае β -состояния. Если полученные волновые функции ϕ подставить в уравнение (7.33), то можно получить отличную от нуля P , т. е. переход становится разрешенным. Такой результат соответствует классической картине возникновения под действием H_1 момента вращения, дающего поперечную компоненту намагниченности. Таким образом, мы видим, что вероятность P перехода зависит от недиагональных матричных элементов, которые в базисе α, β отличны от нуля, вследствие чего отлична от нуля и вероятность перехода P [см. уравнение (7.33)].

Рассмотрим далее, что произойдет, если вдоль оси z наложить возмущающее радиочастотное поле H_1 . Недиagonalные матричные элементы снова должны быть равны нулю, так что уравнение (7.33) превращается

в уравнение

$$P = \langle \alpha | \hat{I}_x | \beta \rangle = 0$$

Таким образом, поле H_0 как бы несколько увеличилось, но переход от этого не стал разрешенным. Это упражнение показывает, что для возникновения переходов в ЯМР поле H_1 не должно быть коллинеарным с полем H_0 . (В классической модели должна существовать компонента H_1 , перпендикулярная H_0 , которая вызывает момент вращения.)

Рассмотрим, наконец, случай с $I = 1$. Матричные элементы $\langle m' | \hat{I}_x | m \rangle$ обращаются в нули, если только m' не равно $m \pm 1$. Следовательно, для $I = 1$ переходы между соседними уровнями разрешены, если $\Delta m = \pm 1$, что дает $\hbar\omega = \Delta E = \gamma\hbar H_0$.

В заключение можно сказать, что простое помещение образца в магнитное поле H_0 снимает вырождение состояний с m_I . Для того чтобы происходили переходы, необходимо радиочастотное поле с энергией $h\nu$. Поглощение энергии происходит при условии, что магнитный вектор осциллирующего электромагнитного поля H_1 имеет компоненту, перпендикулярную вектору стационарного поля H_0 магнита. В противном случае (т. е. если H_1 параллельно H_0) переменное поле просто модулирует приложенное поле H_0 , слегка изменяя энергетические уровни спиновой системы, но не приводя к поглощению энергии.

РЕЛАКСАЦИЯ И ЕЕ МЕХАНИЗМЫ

Влияние процессов релаксации на форму линий ЯМР имеет важное значение для применения спектроскопии ЯМР, поэтому ими стоит заняться подробнее. Начнем с рассмотрения процессов релаксации и их влияния на форму линий в спектрах ЯМР. Время жизни данного спинового состояния влияет на ширину спектральной линии, что можно оценить с помощью принципа неопределенности, выражаемого уравнением

$$\Delta E \Delta t \approx \hbar \quad (7.34)$$

поскольку $\Delta E = h\Delta\nu$ и $\Delta t = T_2$ (времени жизни возбужденного состояния) диапазон частот определяется величиной $\Delta\nu \approx 1/T_2$. Используемый здесь параметр $1/T_2$ учитывает все факторы, влияющие на ширину линии (т. е. все релаксационные процессы), и представляет собой просто полуширину линии на ее полувысоте. Если величина T_2 определяется только спин-решеточной релаксацией, то $T_2 = T_1$. Магнитные ядра есть в большинстве молекул. При спин-решеточной релаксации локальное флуктуирующее магнитное поле, возникающее в результате движения магнитных ядер в решетке (решеткой называются другие атомы молекулы или другие молекулы, включая молекулы растворителя), приводит к зависимости энергии ядерного спина от других видов энергии молекул образца, т. е. от поступательной или вращательной энергии. Для жидкостей величина T_1 обычно варьирует в интервале от 10^{-2} до 10^2 с, а в присутствии неко-

торых парамагнитных ионов она может снизиться приблизительно до 10^{-4} с. Возможности спин-решеточной релаксации зависят от 1) величины напряженности локального поля и 2) скорости флуктуации. Парамагнитные ионы генерируют значительно более сильные поля и вызывают очень эффективную релаксацию. Сигнал протонов воды в 0,1 М водном растворе $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ настолько уширяется под действием Mn^{2+} , что его вообще не удастся зарегистрировать в спектре ЯМР. Как упоминалось ранее, спин-решеточная релаксация может быть описана константой скорости первого порядка $(1/T_1)$ падения z -компоненты намагниченности, скажем, после того, как поле исчезло; называют ее также *продольной релаксацией*.

Рассмотрим теперь несколько процессов, влияющих на x , y -компоненту намагниченности, которые называют процессами *поперечной релаксации*. Спин-решеточная релаксация, о которой речь шла выше, всегда приводит к разупорядочению x , y -компоненты, таким образом

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2'},$$

где $1/T_2'$ описывает все эффекты, отличные от механизма спин-решеточной релаксации. Если доминирующим механизмом как для продольной, так и для поперечной релаксации является спин-решеточный механизм, т.е. когда $1/T_1 = 1/T_2$, тогда $1/T_2'$ можно пренебречь. В уравнении Блоха мы пользовались параметром $1/T_2$, а не $1/T_2'$. В растворе для протона влияние всех других эффектов, описываемых $1/T_2'$, мало по сравнению с эффектами, описываемыми $1/T_1$, поэтому $1/T_2 = 1/T_1$. К этим эффектам относятся неоднородность поля, спин-спиновый обмен и взаимодействие ядерных магнитных моментов. Рассмотрим их более подробно, начиная с неоднородности поля. Когда магнитное поле неоднородно, протоны одного и того же вида в различных участках образца находятся в полях различной напряженности, что и приводит к распределению частот, показанному на рис. 7.14, и широкой полосе. Эффект неоднородности поля можно минимизировать вращением образца.

Взаимодействие ядерных моментов также влияет на величину T_2' . Если соседние магнитные ядра остаются в некотором фиксированном положении относительно долго, как, например, в твердых веществах или в вязких жидкостях, локальное поле, действующее на протон, характеризуется *нулевой частотой*, т.е. оно уже не является переменным, как в процессе T_1 , обусловленном полем соседних магнитных диполей. Соседями данного протона могут быть ядра, например, с комбинацией ядерных моментов $++--$ в одной молекуле и комбинацией $+-+--$ в другой и т.д. Непостоянство статического магнитного поля, влияющее на протоны одного и того же вида, вызывает такое же уширение полосы, как и неоднородность приложенного магнитного поля. Чтобы дать некоторое представление о величине этого эффекта, скажем, что протон на расстоянии 1 Å создает поле напряженностью около 10 Э, что может привести к уширению в 10^5 Гц. В результате взаимодействия ядерных моментов

в спектрах ЯМР твердых веществ появляются исключительно широкие линии, но в невязких жидкостях этот эффект практически не имеет значения.

Процесс спин-спинового обмена влияет на T_2 и не влияет на T_1 , поскольку он не воздействует на z -компоненту намагниченности. В этом процессе ядра, находящиеся в возбужденном состоянии, передают свою

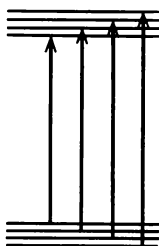


Рис. 7.14. Один и тот же переход ЯМР, происходящий в объеме образца в неоднородном поле.

энергию ядрам, находящимся в основном состоянии. Возбужденные ядра возвращаются в основное состояние, и одновременно ядра, находящиеся в основном состоянии, возбуждаются. В результате z -компонента не меняется, но u - и v -компоненты разупорядочиваются.

На практике $1/T_2'$ никогда не измеряют, а измеряют либо $1/T_2 = 1/T_1$ (с пренебрежимо малой $1/T_2'$), либо $1/T_2$. Обычно в эксперименте ЯМР $1/T_2$ определяют из формы линии (как мы покажем далее), и она либо равна $1/T_1$, либо не равна ей.

Как упоминалось ранее, истинная форма уширенной линии описывается эмпирически функцией формы линии $g(\omega)$, которая показывает, как меняется поглощение энергии вблизи точки резонанса в соответствии с уравнением (7.33). Поэтому линия магнитного резонанса в спектре растворенных веществ имеет лорентцеву форму.

$$g(\omega) = \frac{T_2}{\pi} \frac{1}{1 + T_2^2(\omega - \omega_0)^2} \quad (7.35)$$

Ширина полосы между точками, где поглощение составляет половину максимальной величины, равна $2/T_2$ в радианах в секунду; в герцах ширина полосы на полувысоте равна $1/\pi T_2$.

7.10. ИЗМЕРЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СДВИГА

Из уравнения (7.28) видно, почему экранирование ядер приводит к спектру, показанному на рис. 7.12, и почему спектры ЯМР представляют интерес для химика. Теперь необходимо рассмотреть способ количественной калибровки оси абсцисс. В типичном эксперименте ЯМР магнитное поле меняется до тех пор, пока все протоны в образце один за другим не попадут в резонансные условия (см., например, спектр низкого разрешения этанола, представленный на рис. 7.15). Наименее экранированный протон (наименьшая σ), связанный с электроотрицательным ато-

мом кислорода, поглощает энергию магнитного поля при наименьшей его напряженности. Площадь, ограничиваемая спектральными полосами, прямо пропорциональна числу эквивалентных атомов водорода (1:2:3) гидроксильной, метиленовой и метильной групп. Следует отметить, что расстояние между линиями поглощения протонов групп $-\text{CH}_3$ и $-\text{CH}_2-$ в этом спектре значительно выше, чем в ИК-спектре.

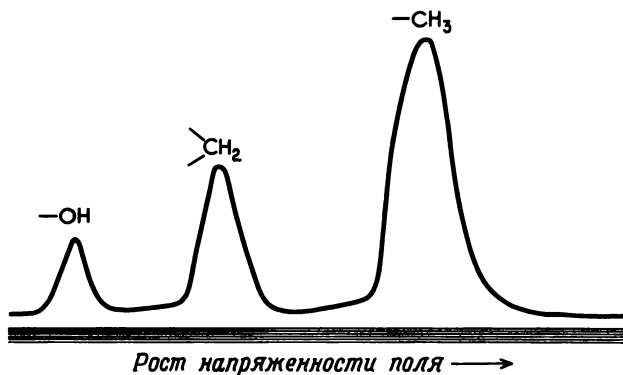


Рис. 7.15. Протонный спектр ЯМР низкого разрешения $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Теперь нужно прокалибровать горизонтальную ось на рис. 7.15 с тем, чтобы сделать возможной прямую регистрацию напряженности магнитного поля (или некоторой функции ее), при которой протоны поглощают энергию радиочастотного излучения. Для этой цели можно использовать уравнение (7.28), но точное измерение H_N и H_0 затруднительно. Поэтому применяют стандартное вещество и измеряют разность между напряженностями магнитного поля, при которых поглощает ядро образца и ядро стандартного вещества.

Стандартное вещество вводится в образец (см. далее), поэтому оно должно быть химически неактивным. Более того, удобно, чтобы полосы его поглощения находились в области, где не поглощает сам образец. Обоими свойствами характеризуется тетраметилсилан (ТМС), являющийся наиболее распространенным стандартом для неводных растворителей. Ввиду ограниченной растворимости ТМС в воде в этом растворителе обычно используют соль $(\text{CH}_3)_3\text{SiCD}_2\text{CD}_2\text{CO}_2^-$. Положение резонансных линий стандарта является точкой отсчета на диаграммной ленте. Напряженность магнитного поля изменяется по линейному закону, и развертка поля связана с самописцем, регистрирующим спектр, который при низком разрешении сходен со спектром, изображенным на рис. 7.15. Разность напряженностей магнитных полей, соответствующая линиям, показанным на рис. 7.15, очень мала, и весьма трудно изготовить магнит, который не был бы подвержен дрейфу в данном диапазоне. Поэтому большинство приборов находят положение резонанса, а затем с помощью

электрической цепи фиксируют положение полосы. Это можно осуществить при наличии в резонаторе образца, запаянного в капилляр, или путем нахождения резонансной линии в спектре исследуемого раствора. Первая операция носит название *внешнего контроля*, а последняя — *внутреннего контроля*. Внутренний контроль дает более надежные результаты, поскольку при резонансе контролируется поле, т. е. сохраняются все достоинства внутреннего стандарта (см. далее). Обычно в эксперименте ЯМР используют внутренний контроль, а в качестве стандарта в образец вводят TMS.

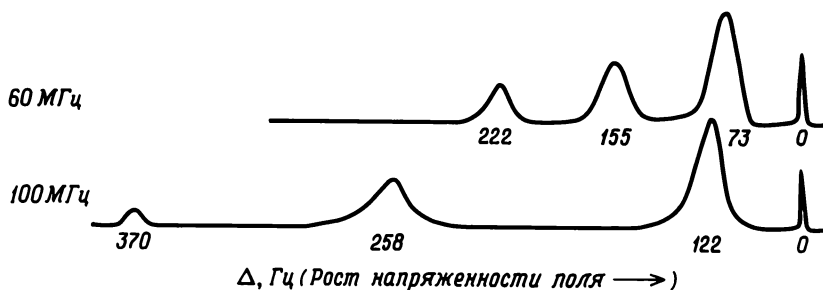


Рис. 7.16. Спектр ЯМР $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ при 60 и 100 МГц.

Приняв положение линии TMS за нуль, можно измерять расстояния между максимумами полос Δ . Хотя в эксперименте меняется поле, абсцисса, а поэтому и разность между положениями полос калибруются в единицах частоты — в циклах в секунду, называемых герцами (Гц). Такая калибровка не должна смущать читателя, поскольку частота и напряженность магнитного поля связаны между собой уравнением (7.5):

$$\omega = \gamma H$$

В соответствии с уравнением (7.28) экранирование различных ядер σH_0 зависит от напряженности магнитного поля H_0 . Поэтому для резонанса при радиочастотном поле 60 МГц требуется другая напряженность магнитного поля, чем для резонанса при радиочастотном поле 100 МГц. Как следует из рис. 7.16, расстояние между полосами при 100 МГц будет в 10/6 раз больше, чем при 60 МГц. Для того чтобы определить положение полосы для любой напряженности поля, химический сдвиг определяют следующим образом:

$$\delta = \frac{\Delta \cdot 10^6}{\text{фиксированная частота радиочастотного зонда } \nu_0} \quad (7.36)$$

Поскольку частота ν_0 выражена в мегагерцах, а Δ — в герцах, частное от деления умножают на коэффициент 10^6 , чтобы получить удобную величину δ в миллионных долях (м. д.). Химический сдвиг не зависит от частоты радиочастотного излучения.

Если резонансная полоса образца расположена при более низкой напряженности магнитного поля, чем полоса стандарта, то по определению Δ положительна. Если в качестве стандарта используют $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, величины δ почти для всех органических соединений положительны, и чем больше эта величина, тем меньше экранирование. В последнее время в органической химии чаще всего пользуются шкалой τ . Химические сдвиги

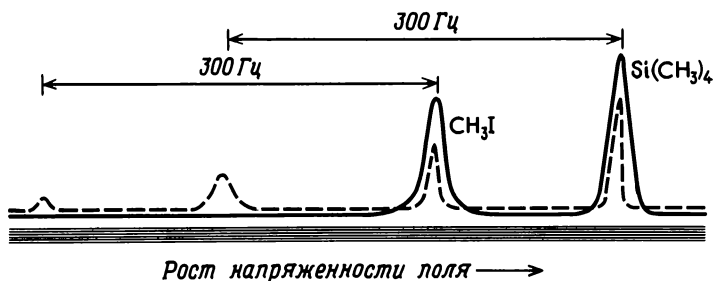


Рис. 7.17. Протонный спектр ЯМР CH_3I с $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ в качестве внутреннего стандарта (сплошная линия). Штриховая линия изображает тот же самый спектр при наложении звуковых колебаний с частотой 300 Гц.

в этой шкале определяются относительно ТМС, если в качестве растворителя взят CCl_4 :

$$\tau = 10 - \delta \quad (7.37)$$

При очень точном определении величин химических сдвигов, чтобы добиться линейной развертки поля, можно использовать метод побочных линий. В этом методе ось поля калибруют исходя из изменений в спектре ЯМР при наложении на образец вместе с радиочастотным полем звукового поля фиксированной частоты. Интенсивность исходных линий в спектре снижается, и появляются новые линии, отстоящие от исходных на расстояние, равное звуковой частоте, так что возникнет спектр, изображенный штриховой линией на рис. 7.17. Если частота звуковых колебаний составляет 300 Гц, расстояние на диаграммной ленте между исходными и смещенными линиями равно 300 Гц. Эти смещенные линии называют побочными линиями. На рис. 7.17, например, расстояние между полосами $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ и CH_3I делят на расстояние между одной из основных полос и ее побочной линией. Умножение полученного отношения на 300 Гц (или на другую выбранную звуковую частоту) дает разность между сигналом образца (CH_3I) и сигналом стандарта [$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$], выражаемую через Δ (в

* В более ранних работах, даже в 70-х годах, в спектроскопии ЯМР на ядрах ^{19}F и ^{31}P знак Δ был противоположным. Читатель должен проявить максимум внимания, чтобы уяснить себе, какое условие принято в работе.

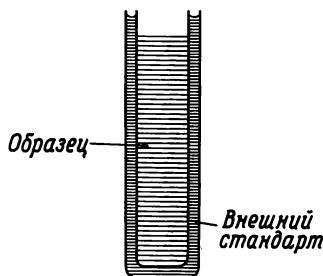
герцах). С помощью такого метода координату калибруют очень точно. Воспользовавшись описанной процедурой для нескольких полос, можно проверить линейность развертки поля. Спектр на рис. 7.17 привязан к шкале (частота радиочастотного излучения составляет 60 МГц), так что с помощью описанных правил и имеющейся информации читатель способен рассчитать величину δ (2, 2). В приложении VI приведены данные, которые позволяют перевести значения δ , определенные относительно различных стандартов, в δ для стандарта из $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$.

По ряду причин выгоднее добавлять ТМС непосредственно в раствор исследуемого образца, а не вводить его в резонатор в запаянном капилляре, т. е. *метод внутреннего стандарта имеет преимущества по сравнению с методом внешнего стандарта*. Циркуляция плотности спаренных электронов, вызванная магнитным полем, приводит к появлению в молекуле магнитного момента, вектор которого противоположен вектору напряженности приложенного магнитного поля. В результате этого эффекта диамагнитные вещества, помещенные в магнитное поле, выталкиваются из него. Такое явление носит название диамагнетизма; его величина для различных веществ различна, т. е. они различаются по диамагнитной восприимчивости. Следствием диамагнитной восприимчивости является в свою очередь магнитное экранирование молекулы в растворителе, которое зависит от природы растворителя. В целом явление магнитного экранирования в растворе называют объемной диамагнитной восприимчивостью растворителя. Таким образом, на химический сдвиг молекул растворенного вещества влияет не только экранирование ядер электронами, но также объемная диамагнитная восприимчивость растворителя. Если растворенное вещество — жидкость, величина δ , наблюдаемая для *раствора* жидкости относительно другого жидкого внешнего стандарта (рис. 7.18), должна отличаться от δ , наблюдаемой для образца, представляющего собой *чистую* жидкость (называемую часто неразбавленной жидкостью), поскольку объемные диамагнитные восприимчивости растворителя и неразбавленной жидкости различны.

Из-за изменения вклада, вносимого объемной диамагнитной восприимчивостью, химические сдвиги неразбавленных жидкостей относительно внешнего стандарта трудно интерпретировать. Ряд проблем возникает также при исследовании веществ в виде растворов. Диамагнитные вклады в экранирование растворенного вещества зависят от среднего числа молекул растворителя и растворенного вещества, т. е. от числа соседних молекул растворителя и растворенного вещества. Поэтому химические сдвиги зависят и от концентрации растворенного вещества. Для того чтобы получить имеющее смысл значение δ , необходимо исключить или поддерживать на постоянном уровне вклад в δ от диамагнитной восприимчивости растворителя. Это можно осуществить путем измерения δ при различных концентрациях раствора и экстраполяции на бесконечное разбавление, что должно давать значение δ для раствора с объемной диамагнитной восприимчивостью чистого растворителя. Если значения δ , полученные для различных растворенных веществ, сравнимы по величине, рассматриваемый эффект остается постоянным.

Вклады в измеряемые значения δ от объемной диамагнитной восприимчивости растворителя можно минимизировать более простым путем — используя *внутренний стандарт*, который, естественно, должен быть инертным по отношению к образцу и растворителю. При этих условиях стандарт подвергается действию такого же поля со стороны молекул растворителя, как и растворенное вещество (т. е. той же самой объемной восприимчивости); при вычислении разности Δ эффекты компенсируются.

Рис. 7.18. Ампула, предназначенная для исследований ЯМР, содержащая внешний стандарт. Для наглядности полость, в которой находится внешний стандарт, показана в увеличенном виде. На самом деле объем этой полости должен вмещать две-три капли стандартного вещества.



(Из-за различия в структуре сольватной оболочки молекул разных растворенных веществ часто точной компенсации не происходит.) В методе протонного резонанса внутренним стандартом обычно служит циклогексан и $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$. Для того чтобы можно было сопоставлять результаты, полученные при использовании внутреннего и внешнего стандартов, δ для стандарта, взятого в виде чистой жидкости, должен совпадать с δ для стандарта в растворе. В настоящее время чаще применяют метод внутреннего стандарта. При точной работе для проверки необходимо снять спектры при двух различных концентрациях и для двух стандартов. Сопоставление полученных результатов показывает, корректен ли в данном случае метод внутреннего стандарта.

Растворитель, используемый для регистрации спектров ЯМР, должен быть химически инертным и иметь симметричное распределение электронной плотности. Идеальный растворитель для исследования протонного резонанса — четыреххлористый углерод. Химические сдвиги, полученные в хлороформе, дейтерохлороформе и сероуглероде, мало отличаются по величине от химических сдвигов в четыреххлористом углероде. В качестве растворителя часто используют также ацетонитрил, диметилформамид и ацетон, но они пригодны только лишь в тех случаях, когда нет никаких специфических взаимодействий растворителя с растворенным веществом (водородной связи или каких-либо иных взаимодействий кислот и оснований Льюиса) и когда используется внутренний стандарт. В таких растворителях можно также измерять величины δ веществ, для которых известны химические сдвиги в CCl_4 , с тем чтобы определить поправочный множитель на объемную диамагнитную восприимчивость растворителя и затем вводить этот коэффициент при регистрации спектров других соединений в этом растворителе.

Как мы видели, растворитель, в котором измеряются химические сдвиги, оказывает заметное влияние на их величину. Было обнаружено,

что даже относительные величины δ для различных протонов в данной молекуле могут отличаться друг от друга в различных растворителях. Было предложено [3] ввести параметр σ_{solv} , чтобы суммировать все типы экранирования, обусловленные влиянием растворителя. Этот параметр состоит из следующих величин:

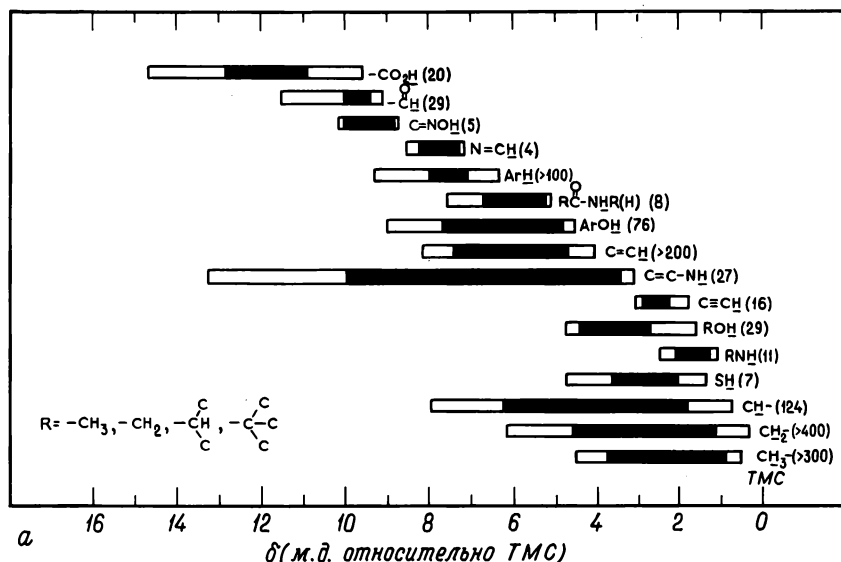
$$\sigma_{\text{solv}} = \sigma_B + \sigma_A + \sigma_W + \sigma_E$$

где σ_B — вклад в экранирование, обусловленный объемной магнитной восприимчивостью растворителя, σ_A возникает вследствие анизотропии растворителя, σ_W обусловлен вандерваальсовым взаимодействием между растворенным веществом и растворителем, σ_E — вклад в экранирование от полярных эффектов, вызванных распределением заряда в соседних молекулах растворителя под действием полярных молекул растворенного вещества (т. е. взаимодействием наведенных диполей растворителя с растворенным веществом). Как упоминалось ранее, вклад σ_B удается исключить путем использования внутреннего стандарта. Некоторое представление о важности других эффектов для данного растворенного вещества можно получить, определяя δ в различных растворителях.

7.11. ПРИМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СДВИГОВ

Основная задача настоящего раздела — показать, какой широкий круг систем можно исследовать с помощью метода ЯМР. Рассмотрим здесь только простейшие применения химических сдвигов. Чаще всего исследования ЯМР проводят на ядрах ^1H , ^{19}F , ^{13}C и ^{31}P , значительное внимание уделяют также ЯМР на ядрах ^{11}B , ^{17}O , ^{15}N и ^{59}Co .

На рис. 7.19 приведен интервал химических сдвигов протонов, изме-



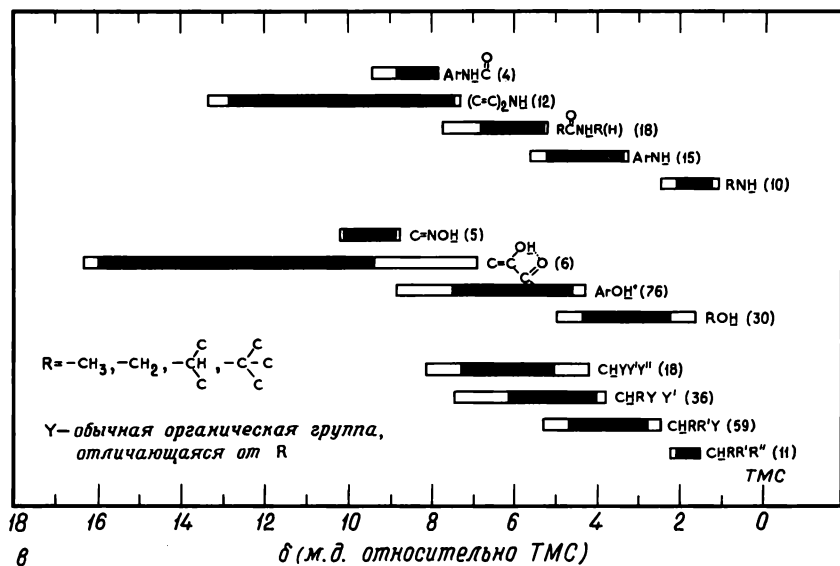
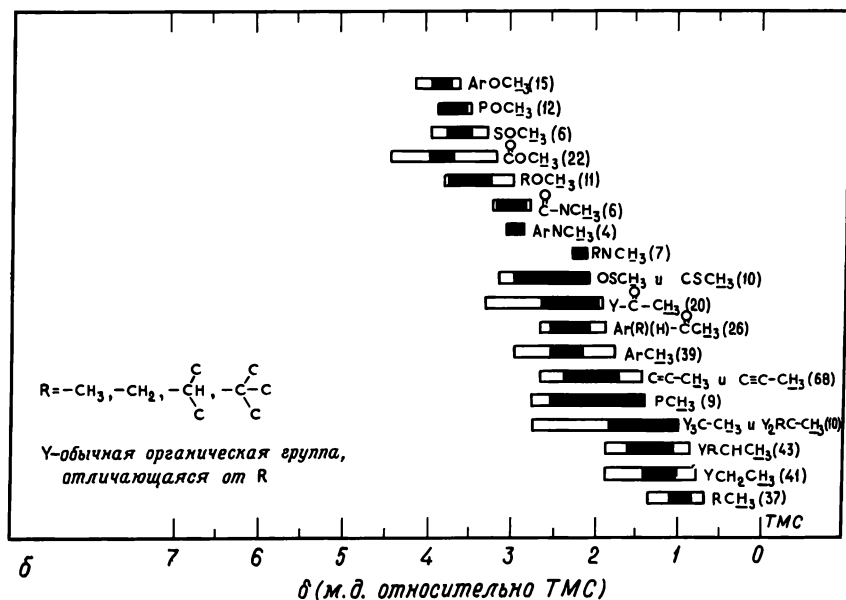


Рис. 7.19. Химические сдвиги протонного магнитного резонанса для протонов основных групп (а), подгрупп CH, OH и NH (б) и подгрупп CH_3 (в). Незачерненные прямоугольники относятся к предельным случаям, доля которых составляет 10%. [Dietrich M.W., Keller R.E., Anal. Chem., 36, 258 (1964).]

ренных в чистых жидкостях [4], для ряда органических соединений. Сообщалось и о химических сдвигах за пределами этого полного интервала; иногда наблюдаются химические сдвиги протонов, лежащие за пределами интервала, указанного для данной функциональной группы. В целом же данные, приведенные на рис. 7.19, служат достаточно надежной основой для того, чтобы отличать протоны родственных функциональных групп. Достаточно обратить внимание на различия в химических сдвигах CH_3 — C , $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$, $\text{CH}_3\text{—O}$, $\text{HC}=\text{C}$, HCO и т. д. В литературе [6] имеется подробная сводка величин химических сдвигов, которую можно использовать для идентификации химических соединений. С особой осторожностью следует подходить к данным для ОН-группы, поскольку ее химические сдвиги зависят и от концентрации, и от температуры. Например, при исследовании спектра этанола в инертном растворителе (скажем, CCl_4) в зависимости от концентрации полное изменение химического сдвига при переходе от концентрированного раствора к разбавленному достигает приблизительно 5 м.д. Если полученные результаты экстраполировать на бесконечное разбавление, то окажется, что протон гидроксильной группы дает сигнал при более сильном поле, чем протоны метильной группы, в противоположность тому, что наблюдается в спектре чистого этанола (рис. 7.16). Такая картина обусловлена разницей в степени образования водородных связей. В более концентрированном растворе водородных связей больше, чем в разбавленном. В результате этого взаимодействия экранирование протонов уменьшается, что вызывает сдвиг сигнала в слабое поле. Такой сдвиг линии в спектре ЯМР при разбавлении можно использовать для проверки ее отнесения к гидроксильной группе. Метод варьирования концентрации применяли для исследования стерических эффектов при образовании водородных связей [5], и он может пригодиться, если необходимо отличить внутримолекулярные водородные связи от межмолекулярных. Эффекты растворителя оказывают довольно большое влияние как на образование водородных связей, так и на другие виды взаимодействий, и, как будет показано в дальнейшем, метод ЯМР очень полезен для установления существования или отсутствия подобных взаимодействий.

Для ограниченного ряда соединений было обнаружено наличие корреляции между электроотрицательностью атома X и химическими сдвигами протонов группы CH_3 в соединениях CH_3X [7], а также между электроотрицательностью X и $\delta\text{CH}_3 - \delta\text{CH}_2$ для соединений $\text{C}_2\text{H}_5\text{X}$ [8]. Чем более электроотрицателен X, тем в меньшей степени экранированы протоны. Однако в разделе, посвященном интерпретации химических сдвигов, будет показано, что такая корреляция очень ограничена.

Протоны, связанные с ионами металлов, как правило, сильно экранированы. Резонансные линии в этом случае часто сдвинуты на 5—15 м.д. в сильное поле относительно ТМС, а в некоторых случаях даже на 60 м.д. Наблюдаемые сдвиги приписывают парамагнитному экранированию (см. далее, гл. 8) протонов заполненными орбиталями d-электронов металла [9]. В спектре ЯМР $\text{HRh}(\text{CN})_5^{3-}$ сигнал протонов дает дублет, центр кото-

рого лежит при 10,6 м. д. в более сильном поле относительно ТМС. Это расщепление (см. далее) и сдвиг говорят о существовании химической связи между родиом и водородом.

Интервал химических сдвигов фтора по величине на порядок выше, чем обычно наблюдаемый для химических сдвигов протонов. Расстояние между сигналами фтора в F_2 и F^- (водн.) составляет 542 м. д., тогда как интервал сдвигов протонов всего 12 м. д. (рис. 7.19). Для иллюстрации в табл. 7.3 приведены величины сдвигов фтора. Известно, что в ЯМР на ядрах фосфора интервал химических сдвигов составляет около 500 м. д.

Таблица 7.3

Химические сдвиги фтора в некоторых соединениях

(в м. д. относительно $CFCl_3$; большие отрицательные сдвиги указывают на более сильное поле)

CH_3F	-278	CF_4	-70	SOF_2	+70
HF	-203	TeF_6	-64	TiF_6^{2-}	+75
$(CF_3)_3CF$	-188	$(CF_3)_4C$	-61,5	XeF_6	+78
XeF_4	-182,3	AsF_3	-48	ClF_3	+80
SiF_4	-177	BrF_3	-38	$XeOF_4$	+89
BeF_2	-155	CF_3Cl	-32	BrF_5	+132, +269
BF_3OEt_2	-153	CF_2Cl_2	-9	NF_3	+140
BF_4^-	-149	CF_3I	-4	CF_3OF	+142
BF_3	-133	$CFCl_3$	0	SF_5OF	+178
SiF_6^{2-}	-129	IF_5	+4	$FOClO_3$	+225
$(CF_3CF_2)_2$	-127	SO_2F_2	+36	IF_7	+238, +274
F^- (водн.)	-120	SF_6	+42	OF_2	+250
SbF_3	-117	SF_5OF	+48	$FCIO_2$	+288
CF_3H	-88	SeF_6	+50	FNO_2	+394
SbF_5	-86	IF_3	+53	F_2	+422
$(CF_3)_2CO$	-82	N_2F_4	+60	FNO	+478
CF_3COOH	-77	NSF_3	+66	UF_6	+746

Эти данные можно найти в работе Флука [10], в книге «Advances in Magnetic Resonance», «Topics in Phosphorus Chemistry» (том 5) и в некоторых работах, посвященных ЯМР на ^{13}C , цитированных в гл. 8. Применение метода ЯМР для идентификации соединений, содержащих эти элементы, очевидно. Прежде чем перейти к описанию других приложений метода ЯМР, следует подробнее остановиться на некоторых эффектах, влияющих на спектр ЯМР.

СПИН-СПИНОВОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ

7.12. ВЛИЯНИЕ СПИН-СПИНОВОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ НА СПЕКТР

При исследовании спектра ЯМР высокого разрешения часто наблюдают заметную тонкую структуру. Разницу в спектрах ЯМР высокого и низкого разрешения легко обнаружить, сравнивая спектры на рис. 7.20 и 7.15.

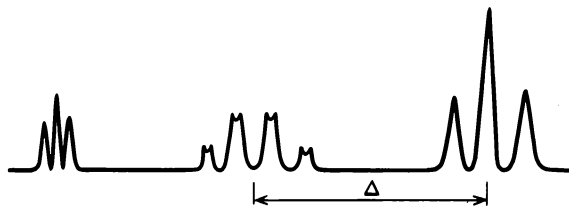


Рис. 7.20. Спектр ЯМР высокого разрешения этанола (факсимиле). Ср. со спектром на рис. 7.15.

Химический сдвиг протонов группы CH_2 относительно группы CH_3 на рис. 7.20 обозначен через Δ , измеренной между центрами полос. Тонкая структура полос $-\text{CH}_3$ и $-\text{CH}_2-$ обусловлена явлением, известным под названием *спин-спиновое расщепление*; расстояние между полосами J , образующими тонкую структуру, называется константой *спин-спинового взаимодействия*. Этот параметр обычно выражается в герцах. Как

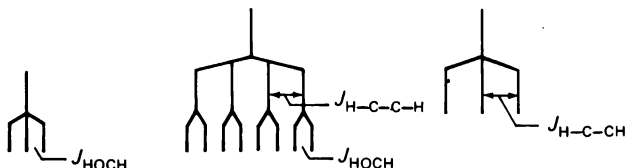


Рис. 7.21. Интерпретация спектра, изображенного на рис. 7.20, с помощью констант спин-спинового взаимодействия. Смысл такого «ветвистого спектра» кратко объясняется в тексте.

упоминалось ранее, величина Δ зависит от напряженности приложенного магнитного поля, однако константа спин-спинового взаимодействия, выраженная в герцах, от напряженности поля не зависит.

Причину возникновения тонкой структуры и независимости J от напряженности приложенного поля можно понять, рассматривая молекулу $\text{H}-\text{D}$. Если при помощи какого-нибудь механизма магнитный момент протона воздействует на дейтерон, то напряженность магнитного поля, при которой дейтерон прецессирует в поле радиочастотного излучения,

зависит от магнитного квантового числа соседнего ядра водорода. Если протон имеет спин $+1/2$, его магнитный момент ориентирован по полю, так что поле, действующее на дейтерон, складывается из приложенного магнитного поля и поля, создаваемого протоном. Таким образом, для достижения частоты прецессии ядра дейтерия в этой молекуле необходима более низкая напряженность приложенного поля H_0 , чем в молекуле, в которой водород имеет магнитное квантовое число $-1/2$. В последнем случае поле, создаваемое протоном, противоположно приложенному магнитному полю и поэтому должно преодолеть внешнее поле, чтобы можно

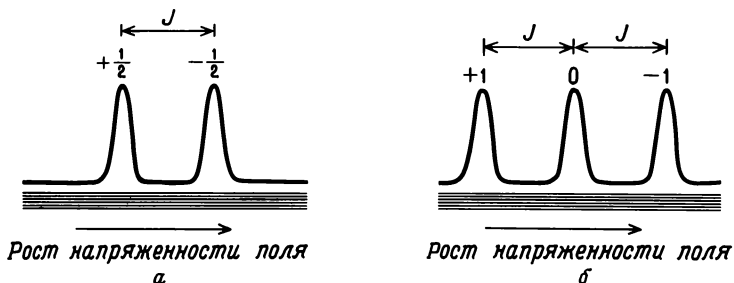


Рис. 7.22. Гипотетический спектр ЯМР HD.

а — сигнал HD на ядрах дейтерия; б — протонный сигнал HD.

было достичь частоты прецессии, равной частоте радиоизлучения. Рассчитанный спектр, который должен был бы получиться для дейтерия, показан на рис. 7.22, а. Величина m_I для ядер водорода в разных молекулах, которые приводят к появлению различных линий, указаны над соответствующими пиками. Интенсивности обеих полос одинаковы, поскольку вероятности того, что протоны имеют магнитное квантовое число $+1/2$ или $-1/2$, практически равны. Резонансный спектр протона показан на рис. 7.22, б. Три сигнала соответствуют магнитным квантовым числам ядра присоединенного атома дейтерия в различных молекулах, равным $+1, 0$ и -1 . Константы спин-спинового взаимодействия J_{DH} и J_{HD} на рис. 7.22, а и б соответственно имеют одну и ту же величину. Впоследствии мы рассмотрим механизм передачи магнитного момента атома на соседнее ядро, подвергающееся резонансу.

Возвращаясь к примеру с этиловым спиртом, изучим расщепление протонов метильной группы под влиянием протонов метиленовой группы. Для двух эквивалентных протонов группы $-CH_2-$ возможны различные комбинации ядерных магнитных моментов, показанных стрелками на рис. 7.23, а. В случае 1 оба ядра имеют $m_I = +1/2$, что в сумме дает $+1$ и объясняет появление в спектре полосы группы $-CH_3$ в слабом поле. Случай 2 представляет собой комбинацию ядерных спинов $-CH_2-$, благодаря которой возникает средний пик, а случай 3 объясняет появление полосы в сильном поле. Вероятность того, что спины обоих ядер будут направлены в противоположные стороны (случай 2), вдвое

больше вероятностей комбинации, соответствующих случаям 1 и 3. (Количества спинов $+1/2$ и $-1/2$ равны.) В результате площадь под центральной полосой вдвое больше площади под двумя остальными полосами (рис. 7.20).

Расположения спинов протонов группы $-\text{CH}_3$, которые приводят к расщеплению линий группы $-\text{CH}_2-$, показаны на рис. 7.23,б. Четыре различных результирующих спина дают четыре линии, максимальное

Случай		Σm_i
1	\Rightarrow	+1
2	$\Leftarrow \quad \Rightarrow$	0
3	$\Leftarrow \Leftarrow$	-1
<i>a</i>		
Случай		Σm_i
1'	$\Rightarrow \Rightarrow \Rightarrow$	$+1\frac{1}{2}$
2'	$\Rightarrow \Rightarrow \Leftarrow$	$+\frac{1}{2}$
3'	$\Rightarrow \Leftarrow \Leftarrow$	$-\frac{1}{2}$
4'	$\Leftarrow \Leftarrow \Leftarrow$	$-1\frac{1}{2}$
<i>б</i>		

Рис. 7.23. Возможные ориентации ядерных магнитных моментов протонов групп $-\text{CH}_2-$ (а) и $-\text{CH}_3$ (б).

расстояние между которыми показано на рис. 7.20. Площади этих полос относятся как 1:3:3:1, а расстояние между полосами в герцах обозначается как $J_{\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H}}$ или $^3J_{\text{H}-\text{H}}$. Последний символ обозначает взаимодействие $\text{H}-\text{H}$ между тремя (на что указывает верхний индекс) связями. Расстояние между линиями сигнала метиленовой группы равно расстоянию между линиями сигнала метильной группы. Спектр группы CH_2 еще больше усложняется тем, что каждая из линий квартета, обусловленного взаимодействием с метильной группой, расщепляется на дублет за счет взаимодействия с протоном гидроксильной группы. В истинном спектре некоторые из восьми ожидаемых линий перекрываются, поэтому все они выражены нечетко.

Под действием протонов CH_2 линия OH расщепляется на триплет с тем же расстоянием между линиями, что и $J_{\text{H}-\text{C}-\text{OH}}$ в сигнале метиленовой группы. Обычно, хотя и не всегда, эффекты спин-спинового взаимодействия проявляются не более чем через три связи. Поэтому взаимодействие протона $-\text{OH}$ с метильной группой не наблюдается. Интерпретация спектра дана на рис. 7.21, где показано, какие линии являются результатом какого взаимодействия. Этот «ветвистый спектр» строят пу-

тем нанесения линии для каждого химически различного ядра. В следующем ряду показано влияние наибольшей величины J . Затем для каждого значения J строят дополнительные линии, пока не получится результирующий спектр.

Ввиду существования правил отбора для этого процесса (см. далее) эквивалентные ядра не вызывают расщепления пиков таких же ядер, например один из протонов группы CH_3 не вызывает расщепления резонанса двух других протонов этой группы. Чтобы обойтись без процедуры, изображенной на рис. 7.23, сформулируем общее правило для расщепления. В общем случае, когда линия от ядра А расщепляется вследствие взаимодействия с ядром неэквивалентного атома В, число полос n в спектре, обусловленных существованием А, передается формулой

$$n_A = 2\sum S_B + 1 \quad (7.38)$$

где $\sum S_B$ — сумма спинов эквивалентных ядер В. Применение этой формулы иллюстрируется примерами, приведенными в табл. 7.4. Относи-

Таблица 7.4

Спин-спиновое расщепление в различных молекулах^a

Молекула	Группы, полосы которых расщепляются (А)	Группы, вызывающие расщепление (В)	$\sum S_B$	n
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	CH_3	CH_2	1	3
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	CH_2	CH_3	3/2	4
PF_3	P	F	3/2	4
PF_3	F	P	1/2	2
$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$	CH_3	N	1	3

^a Спиновыми квантовыми числами ядер наиболее распространенных изотопов, входящих в приведенные соединения, являются $1/2(\text{H})$, $1/2(\text{P})$, $1/2(\text{F})$ и $1(\text{N})$.

тельные интенсивности полос можно получить из коэффициентов при членах биномиального разложения $(r + 1)^m$, где $m = n - 1$, а r — неопределенная переменная; если полос четыре, то $n = 4$ и $m = 3$, что приводит к $r^3 + 3r^2 + 3r + 1$. Коэффициенты 1 : 3 : 3 : 1 дают относительные интенсивности. Если рассматриваются расщепления на ядрах с $I = 1/2$, то для запоминания коэффициентов биномиального разложения можно воспользоваться треугольником Паскаля:

			1			
		1		1		
	1		2		1	
	1	3		3	1	
1		4	6		4	1
1	5		10	10		5
1	6	15		20	15	6

Этот треугольник легко построить, поскольку сумма любых двух элементов строки равна элементу, который находится между ними на нижней строке.

Если две группы неэквивалентных ядер В и С расщепляют сигнал третьего ядра А, число полос в спектре А выражается формулой

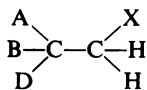
$$n_A = (2 \sum S_B + 1)(2 \sum S_C + 1) \quad (7.39)$$

То же самое мы делали при обсуждении сигнала метиленовых протонов этанола, когда каждую из четырех полос, обусловленных взаимодействием со спином группы $-\text{CH}_3$, дополнительно расщепляли на дублет под влиянием взаимодействия с $-\text{OH}$, в результате чего получили в конечном спектре восемь линий. Если с наблюдаемым ядром взаимодействует ядро с $I \geq 1$, число линий все еще определяется уравнением (7.38), однако коэффициенты биномиального разложения не дают интенсивности этих линий. Например, на рис. 7.22, б сигнал протона расщепляется на три линии за счет взаимодействия с дейтерием, для которого $I = 1$. Интенсивности всех трех линий одинаковы, а не определяются отношением $1:2:1$, поскольку вероятности того, что дейтерон будет иметь магнитные квантовые числа $+1$, 0 и -1 , почти равны. Та же самая ситуация имеет место при расщеплении сигнала под действием ^{14}N .

И химические сдвиги, и спин-спиновое взаимодействие могут указывать на то, что ядра в молекуле неэквивалентны. Следующий раздел посвящен неэквивалентным протонам.

7.13. ОБНАРУЖЕНИЕ НЕЭКВИВАЛЕНТНЫХ ПРОТОНОВ

Отдельные протоны могут быть неэквивалентными в некоторых молекулах в определенном ротамере, но эта неэквивалентность снимается при быстром вращении вокруг связей. Примером может служить неэквивалентность трех метильных протонов в заторможенной конфигурации CH_3CHCl_2 . Гутовский [11] рассмотрел интересную задачу, когда неэквивалентность при быстром вращении не устраняется, что наблюдается в случае замещенных этанов вида

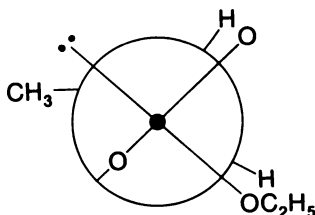


С точки зрения симметрии два протона в такой молекуле неэквивалентны, и нельзя найти конформацию, в которой эти протоны можно обменять между собой с помощью операции симметрии. Присущая молекуле асимметрия будет проявляться в различных химических сдвигах, которые можно наблюдать, если они достаточно велики. Чтобы убедиться в существовании асимметрии, пометим два атома водорода и построим таблицу, указывающую, как располагаются атомы всех возможных заторможенных ротамеров $(\text{ABD})-\text{C}-\text{CH}_2\text{X}$ по обе стороны от атомов водорода.

Ранее исходили из различия в сдвигах, обусловленного различными заселенностями ротамеров, но следует отметить, что даже в отсутствие разницы в заселенностях протоны по существу неэквивалентны во всех ротамерах.

Критерием для распознавания неэквивалентности протонов служит отсутствие для любого возможного конформера операции симметрии, которая обменивает два протона. В $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ все протоны метильных групп могут быть переведены друг в друга в различных ротамерах, которые можно изобразить, как это имеет место и в случае протонов метиленовых групп. Другим интересным примером [12] неэквивалентности протонов могут служить протоны метиленовых групп $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{SO}$

Рис. 7.24. Неэквивалентность протонов метиленовой группы в одном из ротамеров $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{SO}$.



[12]. Два протона данной метиленовой группы стереохимически неэквивалентны, поскольку атом серы не имеет свойств симметрии при вращении относительно связей $\text{S} - \text{O} - \text{C}$. На рис. 7.24 изображен один из возможных ротамеров. Жирная точка в центре обозначает атом серы, который соединен с кислородом, неподеленной парой и этокси-группой. Большая окружность изображает атом углерода метиленовой группы, который связан с двумя атомами водорода, атомом кислорода и метильной группой. Молекула ориентирована таким образом, что мы смотрим вдоль линии, соединяющей атомы серы и углерода. В этом ротамере видна неэквивалентность двух метиленовых протонов данной группы — CH_2 —, поскольку их нельзя перевести с помощью операции симметрии в любой другой доступный изображению ротамер. Два неэквивалентных ядра, которые нельзя перевести одно в другое под действием операции симметрии, соответствующей элементу, которым обладает молекула, называются *диастереотопными*. Эквивалентные ядра с идентичными химическими сдвигами называются *изохронными*.

7.14. ВЛИЯНИЕ ЧИСЛА И ПРИРОДЫ СВЯЗЕЙ НА СПИН-СПИНОВОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Характер спектров сложных молекул зависит от числа связей, по которым может передаваться спин-спиновое взаимодействие. Для протон-протонного взаимодействия в насыщенных молекулах, состоящих из легких элементов, величина J с увеличением числа связей между двумя ядрами уменьшается, а для взаимодействия двух ядер, разделенных более чем тремя связями, она, как упоминалось ранее, пренебрежимо мала.

Дальнодействующее взаимодействие (взаимодействие более чем через три связи) часто наблюдается в ненасыщенных молекулах. Многочисленные примеры приведены в работах Хоффмана и Гроновица [13]. В ненасыщенных молекулах влияние спинов ядер атомов σ -связей С — Н осуществляется вдоль скелета молекулы в результате взаимодействия спина с π -электронами. Поляризация π -электронных спинов вдоль всей молекулы обычно возможна благодаря делокализации π -электронов. Поляризация спина на атоме углерода π -системы может приводить к обратному

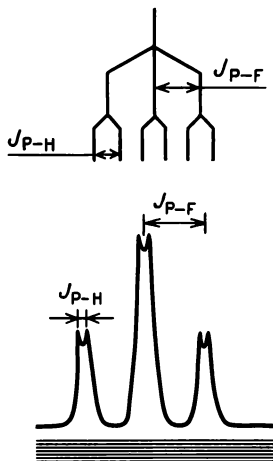


Рис. 7.25. Спектр ЯМР на ядрах ^{31}P , ожидаемый для HPF_2 , если $^1J_{\text{P-F}} > ^1J_{\text{P-H}}$.

взаимодействию с σ -системой тем же самым путем, как это было вначале с π -системой. Таким образом, эффект ядерного спина передается через несколько атомов от расщепляющего ядра. Эта проблема была рассмотрена количественно [14].

Если в спин-спиновом взаимодействии участвуют атомы, отличные от атома водорода, дальнодействующее взаимодействие может происходить через пространство. Это взаимодействие снова представляет собой поляризацию спина, но происходит оно через несвязывающие пары электронов и через пространство, а не по σ - и π -связям. В соединении $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SF}_5$ константа спин-спинового взаимодействия для атомов фтора группы CF_2 с *транс*-атомами фтора группы SF_5 составляет около 5 Гц, что значительно ниже, чем для взаимодействия группы CF_2 с *цис*-атомами фтора (~ 16 Гц). Это объясняется взаимодействием через пространство в последнем случае [15 а]. Об упомянутом выше эффекте мы говорили достаточно неопределенно, так как предполагалось, что необычная температурная зависимость будет продемонстрирована раньше, чем приведено объяснение [15 б].

При обсуждении еще одного явления, связанного с расщеплением сигнала, рассмотрим спектр ЯМР на ядрах фосфора соединения HPF_2 . На рис. 7.25 представлен «ветвистый спектр» этого соединения, в котором сигнал от фосфора расщепляется сначала под влиянием двух атомов фто-

ра (константа $^1J_{P-F}$), а затем под влиянием протона (с меньшей константой спин-спинового взаимодействия $^1J_{P-H}$). Условию $^1J_{P-F} > ^1J_{P-H}$ соответствует спектр, изображенный на рис. 7.25. С другой стороны, если $^1J_{P-H} > ^1J_{P-F}$, должен получиться спектр, приведенный на рис. 7.26, что отражается в соответствующем «ветвистом спектре». Какой из этих двух предполагаемых спектров получится на самом деле, зависит от соотношения величин $^1J_{P-F}$ и $^1J_{P-H}$. Если константа взаимодействия P — F больше, чем для P — H, возникнет спектр, приведенный на рис. 7.25, а если $^1J_{P-H}$ значительно больше, чем $^1J_{P-F}$, то получится спектр, изображенный на рис. 7.26. Если обе константы взаимодействия близки по величине, спектр должен иметь сложный вид, промежуточный между рис. 7.25 и 7.26. Для большинства изученных соединений $^1J_{P-F} > ^1J_{P-H}$ (~ 1500 Гц по сравнению с ~ 200 Гц), и, как предполагалось, спектр HPF_2 имеет вид, изображенный на рис. 7.25.

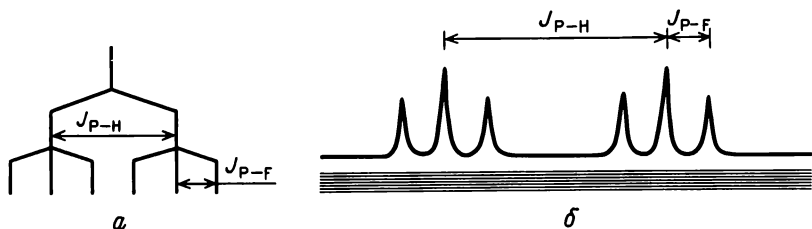


Рис. 7.26. Спектр ЯМР на ядрах ^{31}P , ожидаемый для HPF_2 , если $^1J_{P-H} > ^1J_{P-F}$.

Если два ядра, расщепляющие сигнал другой группы в молекуле, магнитно неэквивалентны, то получающийся спектр значительно отличается от спектра, в котором расщепление линий обусловлено двумя одинаковыми ядрами. В результате расщепления на двух неэквивалентных ядрах с $I = 1/2$ должны появиться четыре линии одинаковой интенсивности, а при расщеплении на двух эквивалентных ядрах — три линии с отношением интенсивностей 1:2:1. Следовательно, мы должны определить, почему возникает магнитная неэквивалентность ядер. Неэквивалентность может быть следствием различия в химических сдвигах двух расщепляющих ядер или различий в величинах константы спин-спинового взаимодействия двух расщепляющих ядер с ядром, сигнал которого они расщепляют. Последний случай осуществляется, например, в молекуле $CH_2 = CF_2$, где ни один из атомов фтора и ни один из атомов водорода нельзя рассматривать как эквивалентные. Каждый протон «видит» два неэквивалентных атома фтора (один *цис*, а другой *транс*), которые имеют одинаковые химические сдвиги, но различные константы взаимодействия J_{H-F} . Простой триплет 1:2:1, ожидаемый для случая, когда оба фтора и оба протона эквивалентны, наблюдать не удастся ни в спектрах ЯМР на ядрах фтора, ни в спектрах ЯМР на ядрах водорода из-за неэквивалентности в величинах J . Мы рассмотрим этот эффект более подробно в следующей главе, в разделе, посвященном эффектам второго порядка.

К появлению спектра, отличного от предсказываемого уравнением (7.38), приводит также ядерная квадрупольная релаксация. Расщепления часто не наблюдают потому, что квадрупольное ядро, с которым связано исследуемое ядро, подвергается быстрой релаксации, вызывающей быстрое изменение в его спиновом состоянии, в результате чего регистрируется только усредненное спиновое состояние. В некоторых случаях это релаксирующее квадрупольное ядро приводит к появлению очень широких линий в спектрах ЯМР на ядрах с $I = 1/2$, соединенных с квадрупольным ядром, а иногда протонные резонансные линии за счет этого эффекта настолько уширяются, что сигнал вообще нельзя отличить от фона. Более подробно это явление будет рассмотрено в разд. 7.19.

7.15. КАЧЕСТВЕННОЕ ОПИСАНИЕ МЕХАНИЗМА СПИН-СПИНОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

В предыдущем разделе было рассмотрено расщепление сигналов в спектре молекулы HD под влиянием магнитного момента присоединенного ядра. Теперь мы рассмотрим вкратце (а позднее более подробно) механизм, посредством которого спин ядра, вызывающий расщепление, влияет на ядро, чей сигнал расщепляется. Рассмотрим расщепление сигнала протона под действием ядра X (имеющего спин $1/2$) в гипотетической молекуле HX. Спин ядра X передается к H благодаря поляризации связывающих электронов. Поляризацию вызывают различные процессы, которые и составляют механизмы спин-спинового расщепления сигнала протона в растворе.

Ниже мы рассмотрим один из таких процессов, но более подробно этот и другие процессы будут обсуждаться в гл. 8. Магнитное квантовое число ядра X, равное $+1/2$, соответствует наибольшей вероятности нахождения электрона со спином $-1/2$ вблизи X. Поскольку все спины электронов в молекуле спарены, остающийся электрон со спином $+1/2$ с наибольшей вероятностью можно найти у протона. Вследствие этого спин X переносится к H. Два различных спиновых состояния X приводят к двум энергетическим переходам. Ядерный момент X переносится через связывающие электроны и влияет на протон независимо от ориентации молекулы в поле. Описанный механизм взаимодействия называют *контактным механизмом Ферми*. Можно также показать, что величина J обусловлена просто разностью энергий двух различных видов молекул, в которых X находится в разных спиновых состояниях. Разность энергии не зависит от напряженности магнитного поля, что позволяет судить о том, возникают ли две линии в спектре из-за наличия двух неэквивалентных протонов или они обусловлены спин-спиновым взаимодействием. Расстояние между линиями двух неэквивалентных протонов должно быть различным при использовании фиксированной частоты 60 и 100 МГц, а если обе линии обусловлены спин-спиновым взаимодействием, то при двух разных частотах это расстояние одинаково.

7.16. ПРИМЕНЕНИЕ СПИН-СПИНОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ

Существуют различные приемы использования спин-спинового взаимодействия для определения химического соединения. Например, если в спектре образца имеется очень характеристичная тонкая структура сигналов $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3$ этильной группы, то можно говорить о присутствии этой группы в исследуемой молекуле. Другие применения явления спин-спинового взаимодействия основаны на изучении изменений величины J в соединениях различного типа. Константы протон-протонного спинового взаимодействия J для двух неэквивалентных протонов при одном и том же атоме углерода, например в соединении $\text{ClBrC}=\text{CH}_2$, составляют от 1 до 3 Гц. Константы спин-спинового взаимодействия неэквивалентных *транс*-протонов этилена варьируют в интервале 17—18 Гц, а у *цис*-протонов константы взаимодействия составляют 8—11 Гц. Это различие помогает определять структуры изомеров.

Характеристический химический сдвиг водорода, связанного с фосфором, лежит в узком интервале, а линии имеют тонкую структуру, обусловленную $^1J_{\text{P-H}}$ (для фосфора $I = 1/2$). Фосфорный сигнал $[\text{17}] \text{HPO}(\text{OH})_2$ и $\text{H}_2\text{PO}(\text{OH})$ оказался дублетным в первом из этих соединений и триплетным во втором, что свидетельствует в пользу структур, изображенных на рис. 7.27. Взаимодействие гидроксильных протонов с атомом фосфора либо слишком слабо, чтобы его можно было разрешить, либо вообще не наблюдается из-за быстрого протонного обмена (это явление будет рассмотрено ниже). Аналогичные результаты, полученные при исследовании методом ЯМР на ядрах фосфора, подтверждают структуры $\text{FPO}(\text{OH})_2$ и $\text{F}_2\text{PO}(\text{OH})$, в которых с фосфором связаны один или два атома фтора соответственно. В спектре ЯМР на ядрах ^{31}P в P_4S_3 наблюдаются две линии с отношением интенсивностей 3:1 [18]. Более интенсивный пик представляет собой дублет, а менее интенсивный — квадруплет. Поскольку для ^{32}S $I = 0$, и спин-спиновое расщепление, и относительные интенсивности линий указывают на наличие в P_4S_3 трех эквивалентных и одного неэквивалентного атомов фосфора. На этом основании для P_4S_3 была принята структура, изображенная на рис. 7.28.

Фторный сигнал BrF_5 состоит из двух полос с отношением интенсивностей 4:1. Интенсивная линия представляет собой дублет, а слабая линия — квинтет (1:4:6:4:1). Эти данные говорят о том, что молекула BrF_5 должна иметь структуру симметричной тетрагональной пирамиды.

В спектрах ЯМР на ядрах фтора растворов эквимольных количеств TiF_6^{2-} и TiF_4 в этаноле [19] наблюдаются две линии с отношением интенсивностей 4:1 (для ^{48}Ti $I = 0$). Низкоинтенсивная полоса представляет собой квинтиплет, а более интенсивная полоса — дублет. На основании этих данных предложена структура $[\text{TiF}_5(\text{HOC}_2\text{H}_5)]^-$ с октаэдрически координированным атомом титана.

Для большинства систем еще не выяснено, какие факторы определяют

величины констант спин-спинового взаимодействия. Было показано, что в гамильтониане, описывающем взаимодействие ядра ^{13}C с непосредственно связанными с ним протонами, доминирует член *контактного ферми-взаимодействия*. Качественно этот член характеризует вероятность того, что связывающая пара электронов находится на обоих ядрах.

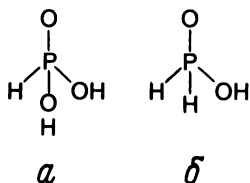


Рис. 7.27. Структуры фосфористой (а) и фосфорноватистой (б) кислот.

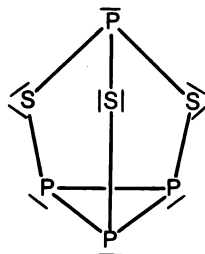


Рис. 7.28. Структура P_4S_3 .

Необходимость такого объяснения можно понять из проведенного ранее обсуждения механизма контактного взаимодействия Ферми. Чем выше электронная плотность на обоих ядрах, тем сильнее должно быть взаимодействие ядерных моментов со связывающими электронами и, следовательно, друг с другом через поляризацию электронных спинов. Поскольку у электрона на s -орбиталях имеется конечная вероятность нахождения у ядра, а p -, d - и более высокие орбитали имеют узлы (нулевую вероятность) у ядра, член контактного ферми-взаимодействия служит мерой s -характера связи между двумя ядрами.

Поскольку на s -орбиталях водорода находится вся электронная плотность, относящаяся к протону, величина $^1J_{^{13}\text{C}-\text{H}}$ для непосредственно связанных углерода и водорода должна зависеть от доли s -характера (ρ) в гибридной орбитали углерода, образующей связь с водородом. Следующее уравнение позволяет рассчитать ρ из данных по $^1J_{^{13}\text{C}-\text{H}}$.

$$^1J_{^{13}\text{C}-\text{H}} (\text{Гц}) = 500\rho_{\text{C}-\text{H}} \quad (7.40)$$

Поскольку для sp^2 -гибридной орбитали $\rho=0,33$, а для sp^3 -гибридной орбитали $\rho=0,25$, понятно, что $^1J_{^{13}\text{C}-\text{H}}$ должна быть чувствительной мерой степени гибридизации орбиталей у атома углерода. Естественная концентрация ^{13}C ($I=1/2$) составляет 1,1%, и в результате расщепления на этих ядрах в спектрах концентрированных растворов необогащенных образцов можно наблюдать две линии. Использование $^1J_{^{13}\text{C}-\text{H}}$ для оценки гибридизации орбиталей углерода в связи $\text{C}-\text{H}$ было изучено Маллером [20] и подтверждено расчетами по методу валентных схем [21]. Как следует из уравнения (7.40), константа спин-спинового взаимодействия $^{13}\text{C}-\text{H}$ для протона в насыщенных углеводородах составляет около 125 Гц, для протона винильной группы — около 160 Гц и для протона в ацетиленовых углеводородах — около 250 Гц, что соответствует ρ , равному 0,25, 0,33 и 0,50.

Для ряда метильных производных, в которых вклад в τ магнитной анизотропии приблизительно постоянен или меняется симбатно электроотрицательности группы, соединенной с метилом, была обнаружена линейная зависимость между $^1J_{13C-H}$ и τ [22, 23]. Соответствующий график (см. [23]) представлен на рис. 7.29, где точки, использованные при

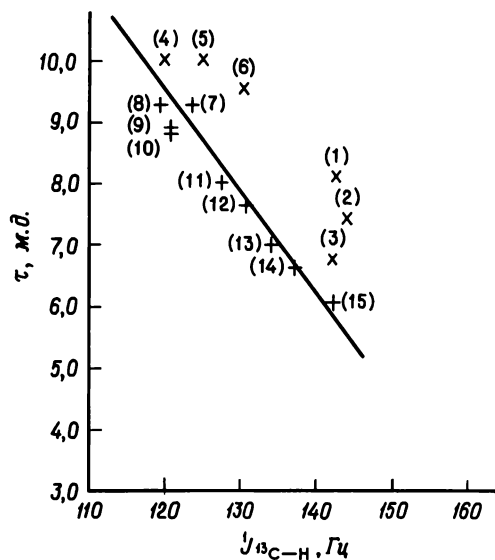


Рис. 7.29. Зависимость между $^1J_{13C-H}$ и τ .

Косой крестик относится к соединениям, которые, как известно, дают анизотропные магнитные вклады в химический сдвиг: (1) CH_3I ; (2) CH_3Br ; (3) CH_3Cl ; (4) $Ge(CH_3)_4$; (5) $Sn(CH_3)_4$ и (6) $Pb(CH_3)_4$. Прямой крестик относится к соединениям, которые использованы для построения графика: (7) C_2H_6 ; (8) $(CH_3)_4C$; (9) $(CH_3CH_2)_2O$; (10) CH_3CH_2OH ; (11) $(CH_3)_3N$; (12) $(CH_3)_2NH$; (13) $(CH_3)_2O$; (14) CH_3OH и (15) CH_3F .

проведении прямой линии, отмечены прямым крестом. Существует много соединений, точки для которых ложатся близко к прямой, так что у этих соединений нет аномальных вкладов магнитной анизотропии в величину химического сдвига. Но такой вывод не всегда можно сделать *a priori*, поэтому эти данные для построения прямой не использовались. Те соединения, для которых точки не ложатся на прямую, характеризуются заметными анизотропными вкладами в τ . Для объяснения существования такого соотношения были предложены следующие доводы. Из представлений об изовалентной гибридизации [24] вытекает, что с увеличением электроотрицательности X в соединениях CH_3X орбиталь, образующая связь $C-X$, приобретает все больший *p*-характер и соответственно увеличивается *s*-характер орбиталей, дающих связь $C-H$. Известно, что электроотрицательность углерода возрастает при переходе от гибридизации sp^3 к sp^2 и далее к sp [25]. Если анизотропного вклада нет (или если этот вклад меняется симбатно электроотрицательности), между электроотрицательностью углерода и τ следует ожидать корреляции. Поскольку электроо-

трицательность углерода связана с гибридизацией его орбиталей, которая в свою очередь связана с $^1J_{13C-H}$, следует ожидать корреляции между $^1J_{13C-H}$ и τ для тех соединений, у которых вклад в τ магнитной анизотропии постоянен (или меняется линейно с электроотрицательностью группы X). В связи с тем, что вопрос о существовании даже больших анизотропных вкладов в химический сдвиг весьма сложен (см. раздел, посвященный влиянию анизотропии на величину химического сдвига), этим соотношением широко пользуются. Несомненно, что для соединений, химические сдвиги которых не укладываются на прямую, наблюдаемые сдвиги нельзя интерпретировать, основываясь только на рассмотрении электроотрицательности или индуктивного эффекта, т. е. через локальный диамагнитный эффект. Но проверить рассчитанные значения анизотропии, исходя из величин отклонений точки для данного соединения от прямой, к сожалению, нельзя, поскольку не исключено, что график на рис. 7.29 учитывает вклады анизотропии соседей, связанные линейной зависимостью с электроотрицательностью X.

Интересно отметить постоянство констант спин-спинового взаимодействия $^1J_{13C-H}$ для алкилгалогенидов (149, 150, 152 и 152 Гц для F, Cl, Br и I соответственно). Если даже электроотрицательность в ряду F, Cl, Br и I значительно меняется, $^1J_{13C-H}$ остается почти без изменения [20], что должно было бы следовать из представлений об изовалентной гибридизации. Для этого ряда галогенидов существует эффект, оказывающий противоположное влияние на гибридизацию орбиталей атома углерода, нежели изменение электроотрицательности галогена. Сочетание этих двух эффектов приводит к тому, что гибридизация орбиталей углерода и его электроотрицательность остаются постоянными. Последний эффект вытекает из перекрывания орбиталей, и его следует рассматривать через зависимость прочности связи трех атомов водорода и X от характера s-орбитали. По мере того как размер X увеличивается, орбиталь, используемая для σ -связывания, размывается, а интеграл перекрывания уменьшается. Следовательно, энергия связи C — X становится менее чувствительной к вкладу s-орбитали, используемой для связывания X, а полная энергия системы понижается за счет большего использования s-орбитали для связывания водорода. Таким образом, по мере увеличения главного квантового числа атома, связанного с углеродом, мы можем ожидать роста $^1J_{13C-H}$, обусловленного последним эффектом.

Было показано, что гибридизация орбиталей углерода в $Si(CH_3)_4$, $Ge(CH_3)_4$, $Sn(CH_3)_4$ и $Pb(CH_3)_4$ меняется таким образом, что с увеличением атомного номера центрального атома усиливается s-характер орбиталей, образующих связи C — H. Такое изменение гибридизации пытались объяснить изменением энергий связей, однако, как было убедительно показано [23], величины химических сдвигов для этих соединений не коррелируют с электроотрицательностью центральных атомов из-за больших вкладов магнитной анизотропии в химические сдвиги протонов в $Ge(CH_3)_4$, $Sn(CH_3)_4$ и $Pb(CH_3)_4$.

Величина константы спин-спинового взаимодействия $^{13}C-H$ в карбониевых ионах $(CH_3)_2CH^+$ и $(C_6H_5)_2CH^+$ составляет 168 и 164 Гц, в то

время как для пропана и $(C_6H_5)_2CH_2$ она равна 123 и 126 Гц, что согласуется с плоской sp^2 -гибридизованной структурой карбониевого иона.

Как следует из рис. 7.30, величина константы спин-спинового взаимодействия между двумя атомами водорода при соседних атомах углерода $^3J_{H-H}$ является функцией двугранного угла между ними [26—28]. Двугранный угол θ изображен в верхней части рис. 7.30; здесь ось связи C—C

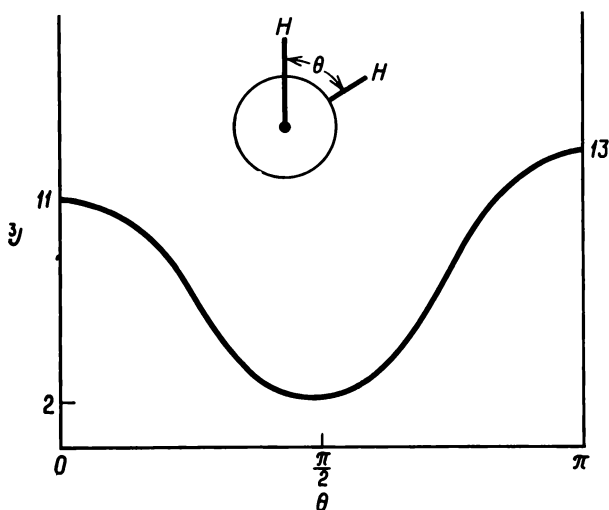


Рис. 7.30. Зависимость $^3J_{H-H}$ от двугранного угла θ , показанного на верхней части рисунка.

перпендикулярна плоскости бумаги, точкой обозначен передний атом углерода, а кружком — задний. Зависимость имеет вид

$$^3J_{H-H} = A + B \cos \theta + C \cos 2\theta \quad (7.41)$$

Для углеводородов A составляет 7 Гц, B — 1 Гц и C — 5 Гц. Уравнение имеет несколько ограничений. С трудностями приходится сталкиваться в случае электроотрицательных заместителей и в случае систем, в которых меняется порядок связи C—C.

Значения $^1J_{^{13}C-H}$ можно использовать для отнесения линий в спектре [29]. Например, как показано на рис. 7.31, химические сдвиги протонов двух метильных сигналов $CH_3C(O)SCH_3$ почти одинаковы, и их нельзя приписать непосредственно метильным группам данного соединения. Однако, поскольку размер атома серы больше размера атома углерода, а электроотрицательности этих атомов сопоставимы, значения $^1J_{^{13}C-H}$ для метильной группы, связанной с атомом серы [в CH_3SH , $(CH_3)_2SO$, $(CH_3)_2SO_2$ $J = 138 - 140$ Гц], выше, чем для метильной группы, связанной с карбонильным углеродом ($J = 125 - 130$ Гц). Так как сигнал протона.

связанного с изотопом ^{12}C , находится в центре спутников ^{13}C , линию в более слабом поле однозначно приписывают [29] ацетильной группе.

Было высказано предположение [30, 31] о существовании корреляции между $J_{\text{Sn-H}}$ и гибридизацией орбиталей атома олова в связях олово — углерод в соединениях типа $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{SnX}_n$. Эта корреляция, а также

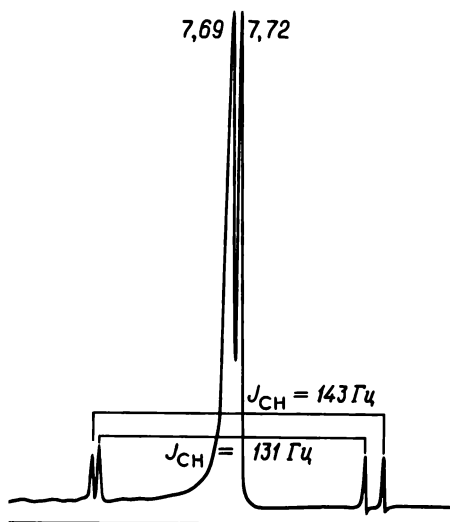


Рис. 7.31. Протонный спектр ЯМР S-метилтиоацетата с высокой амплитудой сигнала и спутниками, обусловленными ^{13}C . [Middaugh R. L., Drago R. S., J. Am. Chem. Soc., 85, 2575 (1963).]

данные, полученные другими методами, были использованы для доказательства существования и выяснения структуры пятикоординационных молекулярных соединений олова $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl} \cdot \text{B}$ [31], где B — основание Льюиса [например, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ или $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$]. Величины $^2J_{\text{Sn-H}}$ говорят о тригонально-бипирамидальной структуре, в которой олово для связывания с углеродом использует в основном sp^2 -орбитали и, следовательно, трехцентровые молекулярные орбитали, построенные из своей p - или $p-d$ -орбитали, в связывании с основанием Льюиса и хлором. Сходные результаты получены для $^2J_{\text{Pb-H}}$ в аналогичных соединениях свинца [32].

Изучение [33] целого ряда молекулярных соединений между $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ и различными основаниями показало, что константа спин-спинового взаимодействия $^2J_{\text{Sn-H}}$ меняется пропорционально $-\Delta H$ образования аддукта с основанием. Смысл интерпретации состоит в том, что по мере упрочнения связи между оловом и основанием гибридные орбитали, используемые для связывания метильной группы, приобретают sp^2 -характер, отходя от sp^3 -характера гибридных орбиталей, используемых для связывания в $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$. Было обнаружено существование соотношения

$$^2J_{119\text{Sn-H}} = 216\rho_{\text{Sn}} \quad (7.42)$$

Значения $^2J_{\text{Sn-H}}$ для $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ и $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}_2^-$ составляли 54,

57,6 (в соответствии с предсказаниями теории изовалентной гибридизации) и 72 [что при подстановке в уравнение (7.42) дает $\rho_{\text{Sn}} = 0,33$]. Константы спин-спинового взаимодействия для аддуктов находятся в интервале 64,2—71,6; наиболее слабым из изученных оснований был ацетонитрил, а наиболее сильным — $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PO}$. График зависимости $-\Delta H$ от $^2J_{\text{Sn-H}}$ был проэкстраполирован до $-\Delta H = 0$ для свободного хлорида триметиллолова.

Константы взаимодействия эквивалентных протонов нельзя определить непосредственно. Дейтерирование молекулы оказывает незначительное влияние на молекулярную волновую функцию, поэтому этот метод можно использовать для получения информации о взаимодействии эквивалентных протонов. Например, взаимодействие H — H в H_2 нельзя измерить непосредственно, но, как показано, величина константы взаимодействия в HD составляет 45,3 Гц. Поскольку влияние изотопного замещения на величину J пропорционально гиромагнитному отношению, мы имеем

$$\frac{J_{\text{HH}}}{J_{\text{HD}}} = \frac{\gamma_{\text{H}}}{\gamma_{\text{D}}} = 6,515 \quad (7.43)$$

С помощью этого соотношения можно рассчитать $^1J_{\text{H-H}} = 295,1$ Гц.

ЯМР на ядрах фосфора нашел оригинальное применение для определения структуры комплексов с фосфорсодержащими лигандами [34]. Спектр ЯМР комплекса $\text{Rh}(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Cl}_3$ и его интерпретация [$J(\text{Rh}) = 1/2$] показаны на рис. 7.32. В этом случае возможны два изомера — граневый и реберный. В граневом изомере все атомы фосфора эквивалентны, поэтому спектр, представленный на рис. 7.32, можно приписать только реберному изомеру, в котором два атома фосфора находятся в *транс*-положении друг к другу (помечены P_b); а один — в *транс*-положении относительно атома хлора (помечен P_a). В верхней части рис. 7.32 представлена диаграмма расщепления.

Величина $^2J_{\text{P-P}}$ часто дает интересную информацию о стереохимии комплексов. Константы спин-спинового взаимодействия для двух атомов фосфора, находящихся в *транс*-положении друг к другу, обычно значительно выше, чем для атомов в *цис*-положении. В *цис*- $\text{PtCl}_2(\text{Bu}_3\text{P})(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$ величина $^2J_{\text{P-P}}$ составляет 20 Гц, тогда как для соединений *транс*- $\text{PdI}_2(\text{Bu}_3\text{P})(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$ и *цис*- $\text{PdI}_2(\text{CH}_3)_3\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$ характерны величины 758 и 565 Гц соответственно. Некоторые исключения из этого правила найдены для соединений Cr^0 , Mo^0 , W^0 и Mn^{I} . Например, для *транс*- $\text{W}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\text{Bu}_3\text{P})$ $^2J_{\text{P-P}}$ равна 65 Гц.

Очень интересные результаты были получены при исследовании фосфорных комплексов методом ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C . В протонном спектре *транс*- $\text{PdI}_2[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$ следует ожидать дублет метильного сигнала, возможно с небольшим расщеплением каждого пика вторым атомом фосфора. Хотя два атома фосфора химически эквивалентны, магнитно они неэквивалентны. Любая метильная группа должна взаимодействовать с магнитно неэквивалентными атомами фосфора с константами $^4J_{\text{P-H}}$ и $^2J_{\text{P-H}}$. Если $^2J_{\text{P-P}}$ значительно выше $^2J_{\text{P-H}}$, как в приведенном выше

комплексе, протонный спектр должен представлять собой триплет 1 : 2 : 1, т. е. два ядра фосфора ведут себя так, как если бы протоны имели на них эквивалентное ядерное расщепление. В таком случае говорят, что два ядра фосфора *виртуально связаны* [35]. В спектре аналогичного *цис*-комплекса, где $^2J_{P-P} \ll ^2J_{P-H}$, наблюдается дублет. Ввиду того что чаще всего для

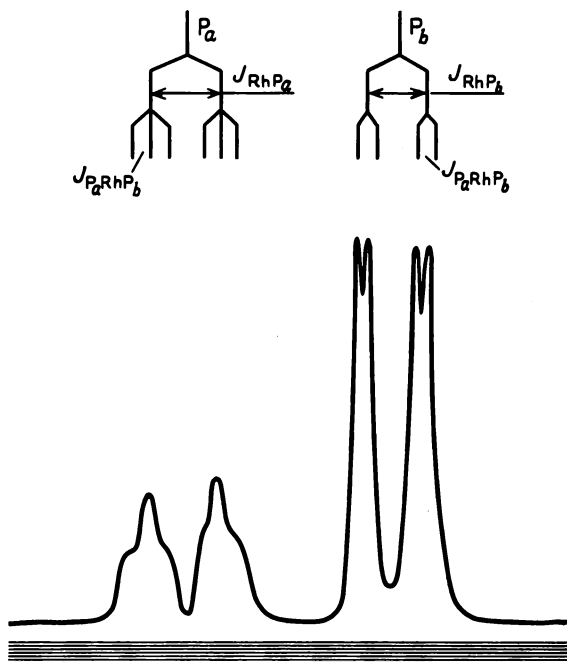


Рис. 7.32. Спектр ЯМР на ядрах ^{31}P $\text{Rh}(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Cl}_3$.

транс-фосфорных лигандов характерны большие $^2J_{P-P}$, а для *цис*-фосфинов малые величины $^2J_{P-P}$, это явление можно использовать для распознавания изомеров. Использование для этой цели ЯМР на ядрах ^{13}C [36а] подвергнуто критике [36б]. Триплет, обнаруживаемый в спектрах ЯМР на ядрах ^{13}C , имеет значительно меньшие J_{P-P} , поэтому более вероятно, что виртуальное взаимодействие проявляют *цис*-комплексы. Причины возникновения виртуального взаимодействия рассматривались в литературе; этим вопросом мы займемся более подробно в следующей главе в разделе, посвященном эффектам второго порядка. Мы с критических позиций рассмотрим и другие виды применения констант взаимодействия, о которых сообщалось в литературе, но сначала обсудим (в гл. 8), какие факторы дают вклад в константы взаимодействия.

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ВИД СПЕКТРА ЯМР

7.17. ВЛИЯНИЕ БЫСТРЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ НА СПЕКТР ЯМР

При регистрации спектра ЯМР высокого разрешения этанола в подкисленном растворе получается картина, изображенная на рис. 7.33, которая значительно отличается от спектра, приведенного на рис. 7.20. Разница состоит в том, что исчезло спин-спиновое расщепление, обусловленное гидроксильным протоном. Поскольку кислота катализирует быстрый обмен протонов гидроксила, за время, необходимое для проявления резонанса метиленовых протонов, к атому кислорода присоединилось большее число других протонов. В результате метиленовые протоны

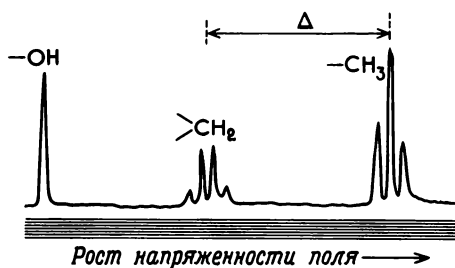


Рис. 7.33. Спектр ЯМР высокого разрешения подкисленного этанола.

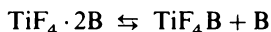
оказались под действием усредненного до нуля поля ядерного магнитного момента $O-H$, и взаимодействие $^3J_{\text{HCON}}$ свелось к нулю. Аналогичным образом гидроксильный протон присоединяется ко многим различным молекулам этанола, что усредняет до нуля поле, действующее на него со стороны протонов $-CH_2-$, поэтому наблюдается только одна резонансная линия протона OH -группы.

В качестве наглядной иллюстрации этого эффекта можно рассмотреть спектр ЯМР водного раствора аммиака, в котором нельзя разделить сигналы протонов $N-H$ и $O-H$, а можно обнаружить только одну линию, усредненную обменом. Если обмен быстрый, химический сдвиг этой усредненной обменом линии представляет собой средневзвешенную по мольным долям величину химических сдвигов протонов различных типов, участвующих в обмене:

$$\delta_{\text{AVG}} = N_{\text{NH}_3} \delta_{\text{NH}_3} + N_{\text{H}_2\text{O}} \delta_{\text{H}_2\text{O}} \quad (7.44)$$

Важно подчеркнуть, что N_{NH_3} — не мольная доля аммиака, а мольная доля протонов $N-H$, т. е. $N_{\text{NH}_3} = 3[\text{NH}_3]/(3[\text{NH}_3] + 2[\text{H}_2\text{O}])$. Спектр ЯМР на ядрах ^{19}F растворов TiF_4 в донорных растворителях при -30°C состоит из двух триплетов равной интенсивности [37]. При координации с TiF_4 двух молекул растворителя образуются шестикоординационные комплексы, и вид полученного спектра характерен для *цис*-структуры, в которой имеются две совокупности неэквивалентных атомов фтора

с двумя эквивалентными атомами фтора в каждой совокупности. При 0° С наблюдается единственный сигнал фтора. Было высказано предположение, что при 0° С происходит быстрая диссоциация, в результате которой атомы фтора становятся эквивалентными:



При – 30° С диссоциация замедляется, и метод ЯМР позволяет зарегистрировать неэквивалентность ядер. Нельзя исключить также влияния внутримолекулярных перегруппировок и процессов ионного обмена.

Приведенный пример демонстрирует одну из ловушек, которые стоят на пути определения структуры методом ЯМР. Если спектр ЯМР снят лишь при высокой температуре (0° С) или если быстрый обмен происходит и при – 30° С, то по наличию в спектре единственной линии можно сделать неверный вывод, что аддукт имеет *транс*-структуру. Если истинной конфигурацией является *транс*-структура, то при всех температурах в спектре ЯМР на ядрах фтора должен наблюдаться единственный сигнал, тем не менее на основании этого наблюдения трудно сделать какой-либо вывод о структуре, поскольку быстрый обмен возможен при обеих температурах. Даже в описанном случае не исключено (если основываться только на приведенных данных), что при – 30° С преобладает *цис*-изомер, а при 0° С *транс*-изомер.

Сообщалось [38] о регистрации спектров ЯМР на ядрах фтора для большого числа соединений общей формулы $\text{R}_{5-n}\text{PF}_n$ (где R — радикал углеводорода или фторированного углеводорода или галоген, отличный от фтора). Структуру этих соединений устанавливали исходя из числа полос в спектре и констант взаимодействия. Для ряда соединений типа R_2PF_3 была предложена тригонально-бипирамидальная структура и установлено, что величины $J_{\text{P-F}}$ для апикальных атомов фтора приблизительно на 170 Гц ниже, чем для экваториальных. Оказалось, что наиболее электроотрицательные группы находятся в апикальном положении. Спектры и константы взаимодействия, полученные для соединений R_2PF_3 при низких температурах, показывают, что две метильные группы в $(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$ находятся в экваториальном положении, а две трифторметильные в $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_3$ — в аксиальном. При комнатной температуре происходит быстрый внутримолекулярный обмен, который усредняет константы взаимодействия.

7.18. СПЕКТРЫ СИСТЕМ, ДЛЯ КОТОРЫХ J СОПОСТАВИМА С Δ

Если расстояние между двумя линиями в спектре ЯМР сопоставимо по величине с константой взаимодействия, возникает так называемый *спектр второго порядка*. Причины возникновения этого явления мы рассмотрим в следующей главе. Здесь мы только упомянем, что полосы в спектре второго порядка нельзя отнести так просто, как мы это делали ранее. Например, на рис. 7.34 представлены спектры ClF_3 , полученные для двух радиочастот.

При более высокой частоте (40 МГц) $J \ll \Delta$, и наблюдается спектр, представленный на рис. 7.34, а. Молекула ClF_3 имеет две длинные и одну короткую связи $\text{Cl}-\text{F}$, поэтому атомы фтора в ней неэквивалентны. Спектр, изображенный на рис. 7.34, а, характерен именно для случая, когда два неэквивалентных атома фтора расщепляют сигналы друг друга.

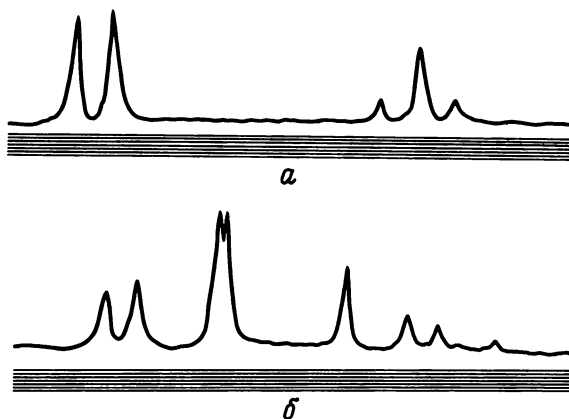


Рис. 7.34. Спектр ЯМР ClF_3 на ядрах фтора при 40 (а) и 10 МГц (б).

Как и следовало ожидать, интенсивность триплета вдвое ниже интенсивности дублета. При более низкой частоте (10 МГц) разность значений Δ для неэквивалентных атомов фтора сопоставима со значением $J_{\text{F}-\text{F}}$ (напомним, что Δ зависит от напряженности магнитного поля), и возникает сложный спектр, изображенный на рис. 7.34, б. Сложный спектр возникает всякий раз, когда константы взаимодействия двух неэквивалентных ядер имеют тот же порядок величины, что и химический сдвиг. Из спектра на рис. 7.34, б можно рассчитать значения Δ и J для молекулы, используя метод, который в деталях описан в следующей главе.

7.19. ВЛИЯНИЕ НА СПЕКТР КВАДРУПОЛЬНЫХ ЯДЕР

Ядра, обладающие квадрупольным моментом, часто эффективно релаксируют под действием флуктуирующих электрических полей, которые генерируют молекулы дипольного растворителя или растворенного вещества. Механизм квадрупольной релаксации зависит от взаимодействия квадрупольного ядра с градиентом электрического поля на ядре. Градиент возникает в том случае, когда квадрупольное ядро, находящееся в молекуле, окружено несферически распределенной электронной плотностью.

Для описания отклонения формы электронного облака от сферически симметричного используют *градиент поля* q . Если расположение групп вокруг ядра характеризуется кубической симметрией (например, точечной

группой является T_d или O_h), электронное облако имеет сферическую симметрию и величина q равна нулю. Если молекула характеризуется цилиндрической симметрией (имеется ось третьего или более высокого порядка), отклонение от сферической симметрии выражается величиной q . Если симметрия молекулы еще ниже цилиндрической, обычно пользуются двумя параметрами — q и η . Параметр η носит название *параметра асимметрии*. Мы употребили слово «обычно», поскольку некоторые комбинации углов и зарядов могут привести к случайному сокращению эффектов и к $\eta = 0$. Ось наибольшего q помечают буквой z и описывают с помощью q_{zz} . Другие оси, описываемые градиентами поля q_{xx} и q_{yy} , связаны с параметром асимметрии выражением

$$\eta = (q_{xx} - q_{yy})/q_{zz}$$

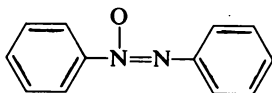
Эффективность релаксации зависит от величины градиента поля. Быстрая ядерная квадрупольная релаксация оказывает значительное влияние на ширину линии, наблюдаемую в спектре ЯМР квадрупольного ядра, а также влияет на спектры ЯМР протонов и других ядер, связанных с этим квадрупольным ядром. В последнем случае расщепление сигнала протона на квадрупольном ядре может не наблюдаться, или же сигнал протона может ушириться столь значительно, что его вообще не удастся заметить. Этот результат можно понять, проводя аналогию с влиянием химического обмена на протонные спектры ЯМР. Либо быстрый химический обмен, либо быстрая ядерная квадрупольная релаксация переносят протон к ядру (или ядра при химическом обмене), спиновое состояние которого быстро меняется. Скорости ядерной квадрупольной релаксации часто соответствуют средней скорости химического обмена, поэтому обычно линии значительно уширяются. В результате квадрупольной релаксации протонный спектр $^{14}\text{NH}_3$ (^{14}N , $I = 1$) состоит из трех очень широких сигналов; в то же время в отсутствие этого эффекта спектр $^{15}\text{NH}_3$ (^{15}N , $I = 1/2$) состоит из узкого дублета. С другой стороны, в случае $^{14}\text{NH}_4^+$, где градиент вследствие сферического распределения электронной плотности равен нулю, наблюдается спектр ЯМР в виде трех узких линий. В спектре молекулы с очень большим градиентом поля обычно наблюдается очень широкий сигнал при полном отсутствии тонкой структуры.

При попытке регистрации спектра ЯМР легко релаксирующих ядер, имеющих квадрупольный момент (например, ^{35}Cl и ^{14}N), сигналы иногда настолько уширяются, что спектра наблюдать вообще не удастся. Такой случай характерен для большинства галогенсодержащих соединений (за исключением фторсодержащих). Узкие сигналы наблюдаются для ионов галогенов и симметричных соединений галогенов (например, ClO_4^-), где сферическое распределение заряда приводит лишь к незначительной величине градиента поля на ядре и поэтому к большим величинам T_1 .

Можно зарегистрировать спектр ЯМР растворов I^- (^{127}I , $I = 5/2$). При добавлении в раствор иода образуется триiodид-ион I_3^- , разрушающий кубическую симметрию иодид-иона, так что появляется эффективное квадрупольное уширение и сигнал исчезает. Небольшие количества иода

приводят к уширению сигнала иода, и по величине уширения можно считать константу скорости реакции $I^- + I_2 \rightarrow I_3^-$ [39]. Интересно отметить, что химические сдвиги хлора наблюдали [40] для соединений $SiCl_4$, CrO_2Cl_2 , $VOCl_3$ и $TiCl_4$, где хлор находится в окружении симметрии более низкой, чем кубическая.

Интересный эффект наблюдался для фторного спектра ЯМР NF_3 : изменение его линий в зависимости от температуры противоположно тому, что обычно ожидается для обменных процессов. При $-205^\circ C$ в спектре NF_3 наблюдается единственная узкая полоса, с повышением температуры линия уширяется, а при $20^\circ C$ в спектре появляется узкий триплет (^{14}N , $I=1$). Было высказано предположение, что при низкой температуре заторможенное движение молекул создает наиболее благоприятные условия для квадрупольной релаксации ^{14}N , и в результате появляется одна линия. При более высоких температурах эффективность релаксации не столь велика, и времени жизни данного состояния ядра ^{14}N хватает на то, чтобы вызвать спин-спиновое расщепление. Аналогичный эффект наблюдали и для пиррола [41]. Спектр ЯМР азоксибензола на ядрах ^{14}N пред-



ставляет собой синглет. Атомы азота неэквивалентны, поэтому было высказано предположение, что градиент поля на атоме азота $N-O$ столь велик, что сигнал этого атома не наблюдается.

ИМПУЛЬСНЫЙ ЯМР С ФУРЬЕ-ПРЕОБРАЗОВАНИЕМ (ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР)

7.20. ПРИНЦИПЫ

Природное содержание многих магнитных ядер очень невелико, к тому же проявляют себя они слабо (например, ^{13}C). При регистрации спектров ЯМР на таких ядрах существует тенденция увеличивать мощность радиочастотного излучения, но это часто приводит к насыщению сигнала. Другой путь — многократная запись спектра при низкой мощности и хранение полученной информации в ЭВМ. Эта операция носит название эксперимента САТ (накопления сигнала). Шум имеет хаотический характер и сокращается, а сигнал с каждой разверткой усиливается и после многократного записывания из фона возникает спектр ЯМР. Этот процесс требует много времени. При ограниченных возможностях памяти ЭВМ, и если неизвестна частота, при которой возникает сигнал, эксперимент еще больше затрудняется. Далее мы покажем, что импульсная техника имеет в таком случае значительные преимущества.

Продолжительность импульса радиочастотного излучения t_p составляет обычно 10^{-5} — 10^{-6} с при фиксированной частоте ω_0 и высокой мощности (200—1000 Вт). Этот импульс посылается, как показано на рис. 7.35, через каждые две секунды.

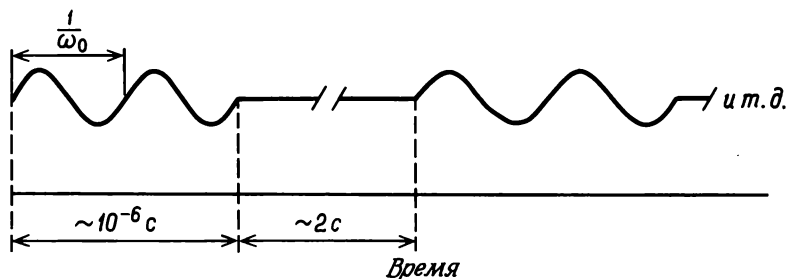


Рис. 7.35. Последовательность радиочастотных импульсов.

Если параметры импульса подобраны правильно, то все магнитные ядра некоторого элемента в образце поглощают энергию одновременно, давая типичный спектр ЯМР (после преобразования). Теперь следует показать, как все эти ядра с различными ларморовыми частотами могут одновременно участвовать в переходах под действием импульса фиксированной частоты ω_0 . Математическую функцию времени $f(t)$ на рис. 7.35, соответствующую одному импульсу, можно представить в виде суммы синусов и косинусов с различными ω с помощью фурье-преобразования. Фурье-преобразование соответствует обобщенному преобразованию в функциональном пространстве. В данном случае мы хотим превратить график временной функции на рис. 7.35 в соответствующий график функции, зависящей от частоты:

$$F(\omega) = 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} f(t) dt \quad (7.45)$$

где $f(t)$ выражена через ω_0 , t_p и t . Полученный результат представлен на рис. 7.36, где Δ — интервал основных частотных компонент. Следовательно, импульс частоты ω_0 эквивалентен целому набору частот, доступному нам из источника радиочастотного излучения.

Проще всего, вероятно, начать с рассмотрения того, как ряд Фурье воспроизводит квадратно-волновую функцию $f(t)$, представленную на рис. 7.37. В пределе при $n \rightarrow \infty$ мы имеем

$$f(t) = a_0 + \sum_1^n (a_n \cos 2\pi n t + b_n \sin 2\pi n t) \quad (7.46)$$

На рис. 7.38 показано, как суперпозиция трех первых сумм S_1 , S_2 и S_3 , соответствующих $n = 1, 2$ и 3 , аппроксимирует эту функцию. На рис. 7.38,а

показана S_1 , на рис. 7.38,б добавлен второй член суммы, что дает S_2 . Добавление третьего члена (на рис. 7.33,в) дает S_3 , которая начинает напоминать квадратно-волновую функцию. Чем больше n , тем лучше соответствие.

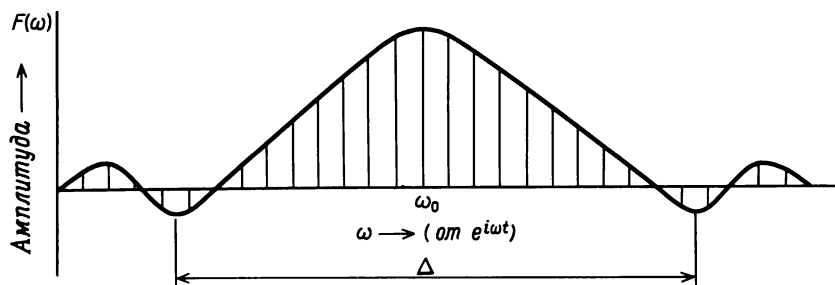


Рис. 7.36. График частотной зависимости, соответствующий графику временной зависимости, представленному на рис. 7.35.

Как и в случае, описанном выше для квадратно-волновой функции, распределение частот на рис. 7.36 можно аналогичным образом превратить в график зависимости A от t и путем сложения получить кривую, изображенную на рис. 7.35. Если теперь мы имеем не импульс, а только одну непрерывную волну, длительность которой стремится к бесконечности (предел медленного прохождения), то для ее описания требуется только

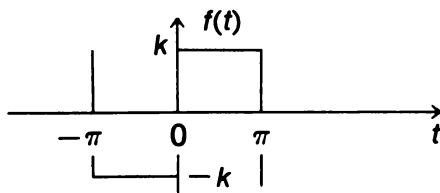


Рис. 7.37. Графическое представление квадратной волны.

одна частота ω_0 . По мере того как длительность единственного импульса уменьшается (т.е. уменьшается t_p), набор частот, необходимых для его описания, возрастает. Диапазон частот Δ на рис. 7.36 получается из фурье-преобразования волны на рис. 7.35:

$$\Delta = 4\pi/t_p \quad (7.47)$$

где t_p — длительность импульса. При описании единственного импульса волна после t_p обрывается. Данная частота длится бесконечное время. Когда импульс проходит через образец, происходит поглощение энергии подходящих частот (см. рис. 7.36), что приводит к переходам. Таким образом, длительность импульса должна быть настолько мала, чтобы охва-

тить диапазон ожидаемых спектральных частот с частотными компонентами сопоставимой интенсивности. Поэтому $t_p \ll 4\pi/\Delta$. Как правило, через образец пропускается импульс длительностью 10^{-6} с и при этом измеряют кривую спада свободной индукции*, которая запоминается ЭВМ.

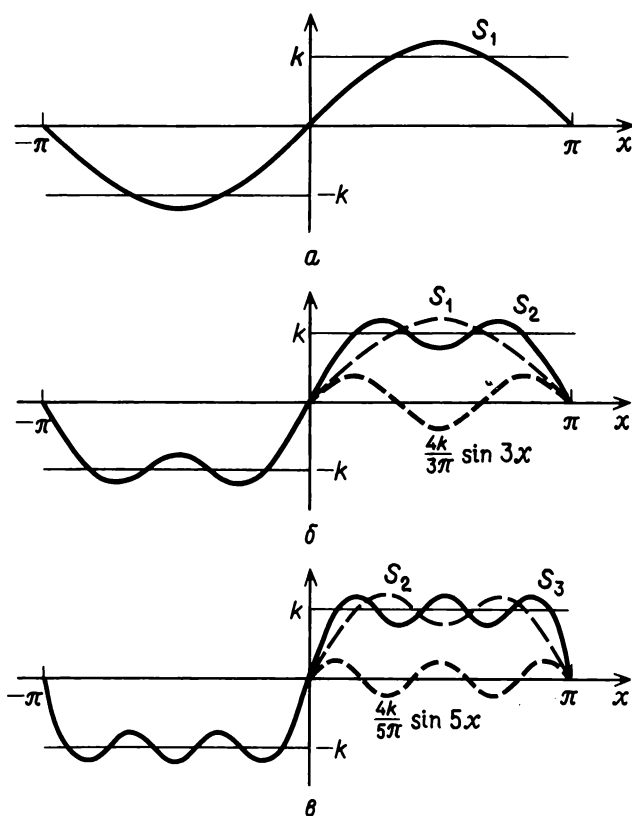


Рис. 7.38. Суммирование первых трех гармоник ряда Фурье, приводящее к квадратной волне.

Затем импульс повторяется, снова регистрируется кривая спада и приплюсовывается к той, которая уже находится в памяти ЭВМ, и т. д. для последовательности импульсов. Кривая спада свободной индукции (СИС) представляет собой график падения интенсивности x , y -компоненты намагниченности во времени. Фурье-преобразование получающейся кривой СИС дает частотный спектр. Если интенсивность сигнала исследуемых ядер достаточно велика, можно обойтись всего одним импульсом, чтобы

* Спад свободной индукции иначе носит название спада индуцированного сигнала (СИС).— *Прим. перев.*

получить кривую СИС, фурье-преобразование которой дает частотный спектр. Если интенсивность сигнала мала, спектр должен регистрироваться неоднократно и вводиться в память ЭВМ. Поскольку регистрация одной кривой СИС требует всего нескольких секунд, за время, необходимое для ЯМР медленного прохождения, можно получить несколько

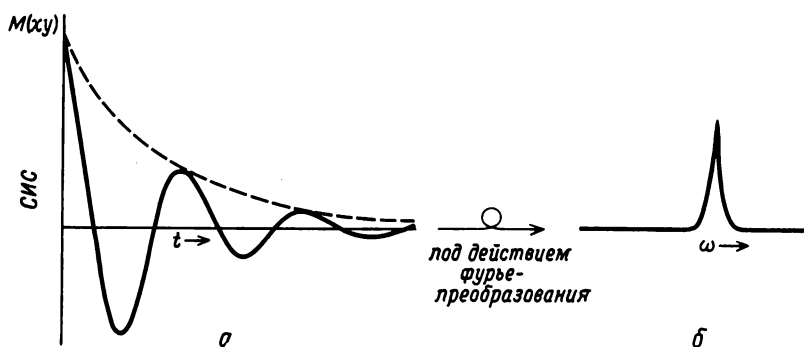


Рис. 7.39. Кривая спада свободной индукции (а) и ее фурье-преобразование (б) для одного поглощающего ядра.

Штриховая линия соответствует случаю, когда ω_0 равна химическому сдвигу, а сплошная линия получается в нерезонансных условиях.

кривых СИС. По существу, мы регистрируем падение намагниченности в плоскости uv , в которой векторы результирующей намагниченности различных ядер прецессируют с их ларморовыми частотами. При наличии в частотном спектре единственной линии кривая СИС напоминает кривую, изображенную на рис. 7.39. Если ω_0 равна химическому сдвигу протонов в образце, получается штриховая кривая. Если частота ω_0 не совпадает с резонансной частотой, получается кривая, изображенная сплошной линией. Обычно предпочитают регистрировать кривую второго типа. График, изображенный штриховой линией, получается в том случае, когда вращающийся остов находится в стационарном состоянии относительно вращения x , y -компоненты вектора объемной намагниченности образца, а изображенный сплошной линией — тогда, когда остов и x , y -компонента движутся не в фазе. Таким образом, наблюдаемое затухающее колебание соответствует тому случаю, когда вектор ларморовой частоты и вращающийся остов движутся в фазе и не в фазе.

Спектр СИС $^{13}\text{CH}_3\text{I}$ (^{13}C -спектр) показан на рис. 7.40 (спин-спиновое расщепление на протонах дает квартет) [42]. Временной спектр обусловлен суммированием различных сигналов ядер углерода, векторы намагниченности которых прецессируют с различными частотами, что приводит к интерферограмме, т.е. четыре кривые затухания, подобные нерезонансным кривым на рис. 7.39, складываются и дают интерферограмму, изображенную на рис. 7.40.

^{13}C -спектр СИС молекул с большим количеством ядер еще сложнее

[43, 44]. На рис. 7.41 представлен спектр прогестерона, в котором протоны развязаны.

Ввиду сложности картины интерферограммы СИС публикуются редко. Поскольку фурье-преобразование требует использования ЭВМ, кривые СИС часто хранят в ЭВМ.

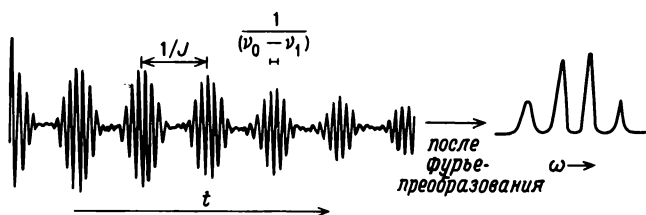


Рис. 7.40. Спектр СИС и его фурье-преобразование для $^{13}\text{CH}_3\text{I}$. (Фаррар Т., Беккер Э. Импульсная и фурье-спектроскопия. Пер. с англ.—М.: Мир, 1973.)

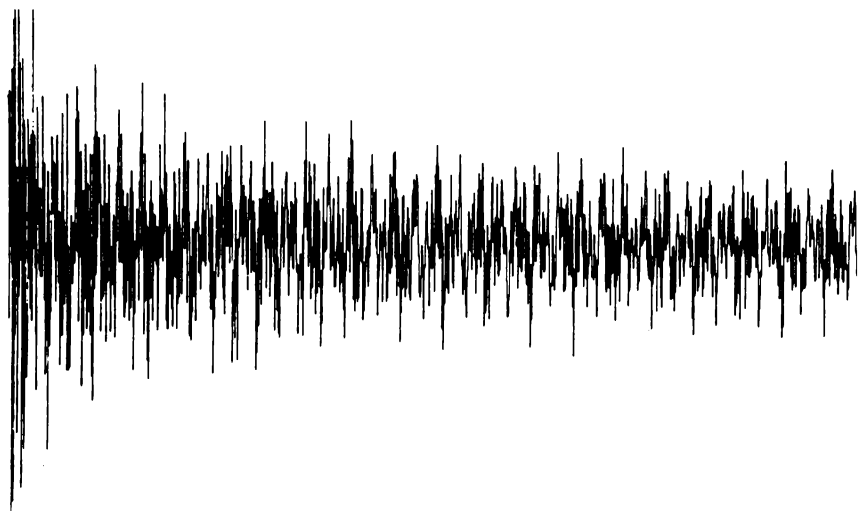


Рис. 7.41. Спектр ЯМР прогестерона на ядрах ^{13}C (с развязкой от протонного шума). (Фаррар Т., Беккер Э. Импульсная и фурье-спектроскопия. Пер. с англ.—М.: Мир, 1973.)

Спин-спиновое взаимодействие, обусловленное $^{13}\text{C} - ^{13}\text{C}$, обычно не удается наблюдать для молекул, содержащих несколько $\text{C} - \text{C}$ -связей, если молекула не обогащена ядрами ^{13}C , поскольку природное содержание этого изотопа составляет 1,1% и вероятность того, что ядра ^{13}C будут соседями в молекуле, очень мала. Из-за существования явления, называемого ядерным эффектом Оверхаузера, который рассматривается в следующей главе, интегральная интенсивность сигнала не всегда пропорциональ-

на количеству ядер, вызывающих его появление. В некоторых случаях с этой проблемой можно справиться путем введения в раствор свободных радикалов или парамагнитных ионов [45, 46].

7.21. ИЗМЕРЕНИЕ T_1 С ПОМОЩЬЮ ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

Как показано на рис. 7.42, в статическом поле ядерные магнитные моменты прецессируют вокруг направления поля. Если приложить осциллирующее поле H_1 , частота которого совпадает с ларморовой частотой, появляется момент вращения, вызывающий прецессию магнитного момента вокруг H_1 . Если ввести вращающуюся с ларморовой частотой систему

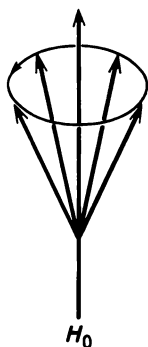


Рис. 7.42. Прецессия ядерных моментов в эксперименте Зеемана. (Фаррар Т., Беккер Э. Импульсная и фурье-спектроскопия. Пер. с англ.—М.: Мир, 1973.)

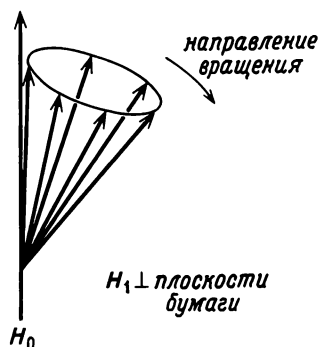


Рис. 7.43. Влияние вторичного поля H_1 .

координат, то необходимо рассматривать момент вращения относительно H_1 . Если мы положим, что направление H_1 перпендикулярно плоскости страницы, конус прецессии наклонится таким образом, что проекция векторов магнитных моментов в плоскости xu даст чистую x , y -компоненту (рис. 7.43). Релаксация стремится вернуть систему в положение, изображенное на рис. 7.42. Момент вращения является результатом векторного произведения вектора магнитного момента и H_1 , поэтому в резонансе эксперимента медленного прохождения H_1 стремится отклонить вектор результирующего магнитного момента (который в отсутствие H_1 не имеет x , y -компоненты) таким образом, чтобы образовалась x , y -компонента. (Если приложить H_1 , собственными функциями являются не α и β , а их линейные комбинации.) В эксперименте медленного прохождения результирующая x , y -намагниченность регистрируется при прохождении системы через резонанс.

В импульсном ЯМР можно отклонить вектор намагниченности на 90, 180 или вообще n° в зависимости от длительности импульса. Угол θ (в радианах), на который отклоняется вектор намагниченности, находят по

формуле

$$\theta = \gamma H_1 t_p \quad (7.48)$$

Во всех случаях, за исключением тех, когда угол отклонения составляет 180° , возникает x , y -компонента. В эксперименте с 180° -ным импульсом мы инвертируем вектор магнитного момента (180° -ная инверсия) из положения, где $H_1 = 0$ (т.е. из положения с положительным m_z в положение с отрицательным m_z), но не создаем x , y -компоненты. Любой отдельный магнитный момент, поворачивающийся на 180° , как и результирующий момент при повороте на этот же угол, имеет одну и ту же проекцию на x , y , поэтому изменений в результирующей x , y -компоненте не происходит, что и показано на рис. 7.44.

После того как импульс прекратился и происходит затухание, величина M_z снижается со скоростью, определяемой временем продольной релаксации T_1 . Стрелки на рис. 7.45 изображают падение величины M_z во времени. *Поскольку отдельные магнитные моменты релаксируют чисто хаотически, x , y -компонента не возникает.*

Падение M_z не удастся зафиксировать, поскольку отсутствует x , y -компонента. Рассмотрим теперь эксперимент, в котором за 180° -ным импульсом следует зондирующий 90° -ный импульс. В этом случае намагниченность можно зарегистрировать. После того как восстановится тепловое равновесие (для этого обычно требуется время $5T_1$), мы можем снова подвергнуть образец воздействию 180° -ного импульса, а затем через некоторый промежуток времени повторить 90° -ный импульс. Такой эксперимент обозначается символом $180 - \tau - 90$. Процесс можно повторить, увеличив временной интервал между 180° - и 90° -ным импульсом. На рис. 7.46 представлен ряд спектров образца с одной резонансной линией, который был подвергнут описанной выше операции при увеличении времени задержки слева направо.

Если построить график зависимости площади, ограничиваемой полосой на рис. 7.46,а, от времени между импульсами, то получится кривая, изображенная на рис. 7.47, из которой можно рассчитать T_1 . При нулевом сигнале $t_{1/2} = T_1 \ln 2$.

Инвертированный сигнал получается всякий раз, когда результирующий вектор намагниченности образца противоположен направлению поля, поскольку детектирующая система ощущает это изменение как излучение (переход из состояния, в котором вектор по направлению противоположен полю, в состояние, когда вектор лежит по полю) и как поглощение, если вектор намагниченности лежит по полю. Иначе говоря, поворот вектора магнитного момента, направленного против поля, на 90° по часовой стрелке вокруг H_1 приводит к противоположной фазе (отличающейся на 180°), нежели вращение вектора, направление которого совпадает с направлением поля, на тот же угол. Это показано на рис. 7.48, где H_1 следует рассматривать как вектор, перпендикулярный плоскости чертежа.



Рис. 7.44. Влияние 180-ного импульса на намагниченность.

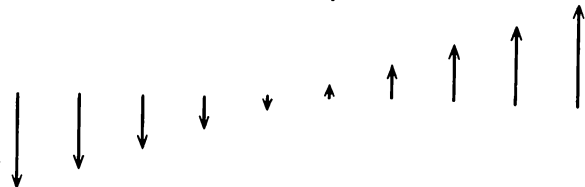


Рис. 7.45. Спад компоненты M_z во времени после 180-ного импульса.

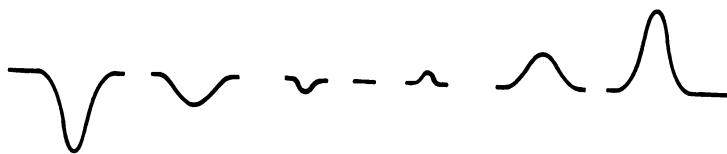


Рис. 7.46. Спектр, возникающий под влиянием последовательности 180- и 90-ных импульсов. (Время между 180- и 90-ными импульсами увеличивается слева направо. Отрицательный пик соответствует интенсивной 270-ной компоненте, т.е. отрицательная z -компонента дает после 90-ного импульса 270-ную компоненту.)

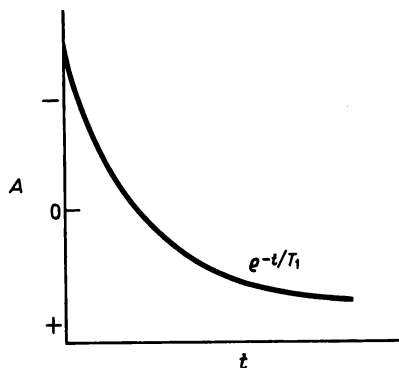


Рис. 7.47. Кривая спада по первому порядку z -компоненты, обусловленная 180-ным импульсом.

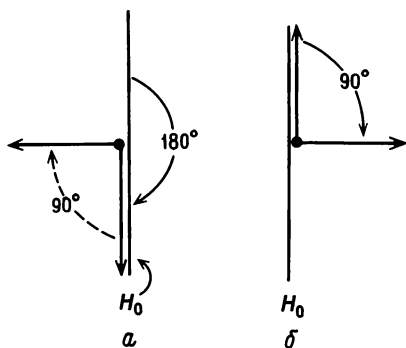


Рис. 7.48. Влияние 90-ного импульса на $-M_z$ (а) и $+M_z$ (б) (во вращающемся остове).

7.22. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ T_1 ДЛЯ ОТНЕСЕНИЯ ЛИНИЙ

Мы отойдем на некоторое время от обсуждения ЯМР, чтобы заняться *корреляционной функцией*. Корреляционные функции используют для описания процессов, в которых значение x не зависит от t определенным образом, т. е. для описания случайных процессов. Однако усредненную зависимость $x(t)$ от времени t можно записать в виде вероятностного распределения. Когда речь идет о самокорреляции переменной, тогда функция носит название *автокорреляционной*.

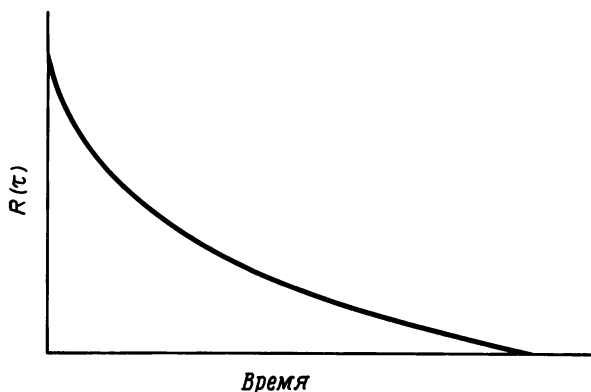


Рис. 7.49. Корреляционная функция для процесса, дающего лорентцеву линию в частотном представлении.

Автокорреляционная функция смещения частицы, вызванного броуновским движением, записывается в виде уравнения:

$$R(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T x'(t + \tau)x(t) dt \quad (7.49)$$

где $x(t)$ — значение x в момент времени t , а $x'(t + \tau)$ — значение x в момент времени t плюс интервал времени между моментом, в который проводилось сравнение положений частицы, и моментом, для которого средняя величина смещения равна нулю. Буквой T обозначены пределы интегрирования.

Корреляционная функция выражает снижение корреляции с увеличением временного интервала τ . При небольших временах величина x' при $t + \tau$ хорошо коррелирует с начальной величиной x , но при больших значениях τ x и x' представляют собой независимые случайные переменные и не коррелируют.

График корреляционной функции для некоторого молекулярного процесса, который дает лорентцеву линию в частотном диапазоне, представлен на рис. 7.49. Время корреляции τ_c определяется как время, необходимое для прохождения $1/e$ -й части кривой [кривая $R(\tau) = \exp(-\tau/\tau_c)$], которая для данного процесса представляет собой экспоненту.

Как мы увидим, эти определения корреляционных функций понадобятся для интерпретации значений, полученных при измерении T_1 .

В основе использования T_1 для отнесения линий в спектре ЯМР сложной молекулы лежат следующие принципы:

1. Времена релаксации протонированных ядер углерода ^{13}C в больших или асимметричных молекулах определяются дипольными взаимодействиями с непосредственно связанными с ними протонами. Величину $1/T_1$ для релаксации ядер ^{13}C под действием протонов можно получить из уравнения (7.50), если молекулярное вращение является изотропным, атомы водорода развязаны и $(\omega_{\text{C}} + \omega_{\text{H}})\tau_{\text{eff}} \ll 1$ (так называемый предел крайнего сужения).

$$1/T_1 = N\hbar^2\gamma_{\text{C}}^2\gamma_{\text{H}}^2r_{\text{CH}}^{-6}\tau_{\text{eff}} \quad (7.50)$$

Здесь γ_{C} и γ_{H} представляют собой гиромагнитные отношения ^{13}C и ^1H , N — число непосредственно связанных с атомом углерода атомов водорода, r_{CH} — длина связи С — Н, τ_{eff} — эффективное время корреляции для вращательной переориентации. Допустим, что влияют только те атомы водорода, которые связаны с данным атомом углерода. Другими словами, мы должны суммировать члены $r_{\text{CH}}^{-6}\tau_{\text{eff}}$ для любого другого протона, который может дать вклад. Для того чтобы выполнялось условие $(\omega_{\text{C}} + \omega_{\text{H}})\tau_{\text{eff}} \ll 1$, молекула должна быстро вращаться. Уравнение (7.50) применимо только в том случае, если протоны не взаимодействуют, т.е. при отсутствии скалярного взаимодействия. Однако следует подчеркнуть, что магнитные моменты протонов при таких условиях не подвергаются настолько быстрым переходам, чтобы за время, необходимое для вращения, усреднить момент до нуля, поэтому дипольная релаксация все еще происходит. При этих условиях контактное взаимодействие Ферми не влияет на механизм релаксации, и дипольные эффекты преобладают. Следует подчеркнуть, что в силу зависимости от шестой степени обратной величины r_{CH} дипольные вклады в $1/T_1$ со стороны атомов, находящихся на большом удалении от рассматриваемого, пренебрежимо малы.

2. Если два углеродных атома в молекуле имеют одно и то же τ_{eff} , но один из них не связан с протонами, тогда непротонированный атом будет иметь значительно большую величину T_1 , чем протонированный.

3. Разница в τ_{eff} для разных атомов углерода в одной и той же молекуле может быть обусловлена анизотропным вращением молекулы в растворе, а также эффектами внутренней переориентации. Более подробно влияние эффектов внутреннего вращения и развязки протонов рассматривается в работах [47] и [48].

Применение указанных принципов показано на примере измерений T_1 некоторых сигналов ЯМР на ядрах ^{13}C холестерилхлорида [43] (рис. 7.50). Протонированные атомы углерода цикла (не показаны) и другие протонированные атомы углерода (также не показаны) имеют одно и то же T_1 и поэтому одну и ту же величину τ_{eff} . Переориентация молекулы в целом носит изотропный характер, а значения T_1 могут быть исполь-

зованы для того, чтобы различить протоны CH и CH_2 . Атом углерода, который не связан ни с одним протоном $\text{C}(13)$, имеет, по-видимому, значительно большую величину T_1 (т.е. линии острее, когда $T_1 = T_2$),

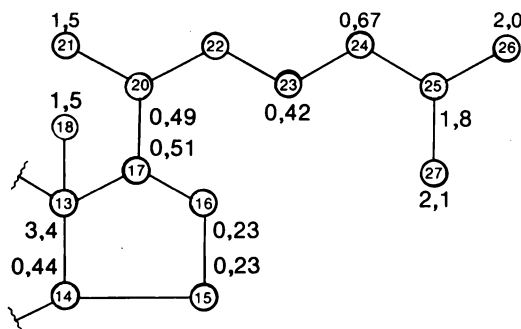


Рис. 7.50. Величины T_1 (в секундах) для различных атомов ^{13}C холестерилхлорида в CCl_4 при 42° . [Перепечатано с разрешения из *Allerhand A., Doddrell D., J. Am. Chem. Soc.*, 93, 2777 (1971). Copyright by the American Chemical Society.]

чем другие атомы углерода в молекуле. Атомы углерода метильных групп характеризуются большими величинами T_1 , поскольку к ним присоединены три атома водорода. Это связано с быстрым вращением вокруг связи $\text{C}-\text{C}$, что приводит к снижению τ_{eff} ; как видно из уравнения (7.49), вращение приводит к увеличению T_1 или снижению $1/T_1$. Путем сравнения величин T_1 для атомов вдоль боковой цепи, показанных

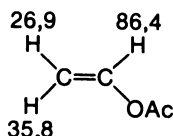


Рис. 7.51. Величины T_1 для протонов винилацетата.

в верхней части рис. 7.50, можно видеть, что эффект внутреннего движения, как и следовало ожидать, возрастает по направлению к свободному концу цепи.

Значения T_1 для протонов винилацетата показаны на рис. 7.51. Исходя из этих значений, можно получить представление о дипольном влиянии протонов друг на друга, подчиняющимся закону r^{-6} .

При большой разности значений T_1 протонов имеется возможность упростить спектр ЯМР. Для некоторого времени задержки после начального 180° -ного импульса вектор намагниченности может снизиться до нулевого значения. В таком случае последующий зондирующий 90° -ный импульс не зарегистрирует намагниченности (см. рис. 7.46 и связанное с ним обсуждение). Поэтому если ранее существовали две

перекрывающиеся полосы с различными T_1 , то правильно выбранное время задержки между 180° -ным импульсом и следующим за ним 90° -ным импульсом может привести к устранению полосы, характеризующейся меньшим T_1 . Идеальным в этом случае является различие в величинах времени релаксации в три или более раза.

7.23. ИЗМЕРЕНИЕ T_2

Теоретически значения T_2 можно получить непосредственно из ширины линий ЯМР, но на практике решающее влияние на ширину спектральных линий оказывает неоднородность магнитного поля. Другими

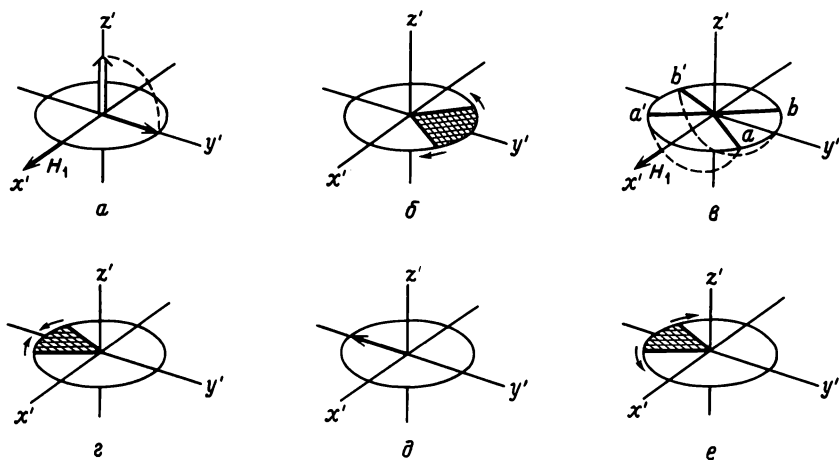


Рис. 7.52. Эксперимент спинового эха Хана.

a — 90° -ный импульс, приложенный в нулевой момент времени вдоль оси x' , вызывает поворот M по направлению к положительной полуоси y' ; *b* — за промежуток времени t микроскопические моменты в плоскости xy из-за неоднородности поля H_0 выходят из фазы; *c* — приложен 180° -ный импульс; *d* — моменты перегруппировываются; *e* — после промежутка времени t , следующего за 180° -ным импульсом, моменты вновь начинают двигаться в фазе; *f* — далее моменты вновь выходят из фазы. (Фаррар Т., Беккер Э. Импульсная и фурье-спектроскопия, — М.: Мир, 1973.)

словами, небольшое различие в напряженности поля H_0 в различных частях ампулы с образцом приводит к различным значениям ларморовой частоты и разворачиванию веером векторов магнитных моментов в плоскости xy . Эту проблему необходимо решить, поскольку химика интересует влияние кинетических и молекулярных эффектов на величину T_2 . Для этой цели Хан придумал простой эксперимент спинового эха, который описывает рис. 7.52.

Приложение 90° -ного импульса вдоль оси x' приводит к опрокидыванию M к y' . Через некоторый интервал времени t ядра в различных частях образца подвергнутся действию поля различной величины и начнут прецессировать с различными частотами. Те ядра, которые прецессируют быстрее ядер, находящихся под воздействием поля средней напряженности

(т. е. те, которые опережают вращение вращающегося остова), будут выглядеть как движущиеся по направлению к наблюдателю (если смотреть вдоль оси z' , то будет казаться, что они движутся по часовой стрелке), тогда как ядра, скорость прецессии которых ниже соответствующей средней напряженности поля, будут выглядеть как движущиеся от наблюдателя (против часовой стрелки). Приложение 180° -ного импульса вдоль оси x' приводит тогда к повороту всех моментов на 180° вокруг оси x' (теперь они разворачиваются веером вдоль оси $-y'$). Следует подчеркнуть, что вращение на 180° вокруг x' отличается от вращения на тот же угол вокруг оси z . В первом случае a становится a' , а b переходит в b' . Через другой промежуток времени τ более быстрые ядра движутся во вращающемся остове по часовой стрелке, а более медленные — против часовой стрелки, как это показано на рис. 7.52,з. Однако теперь медленные ядра движутся по направлению к наблюдателю, а более быстрые — от наблюдателя, что позволяет им войти в фазу. Через тот же самый промежуток времени τ ядра перегруппируются вдоль оси y' . Если на T_2 не влияют никакие другие процессы, интенсивность сигнала должна быть такой же, поскольку на T_2 больше не влияет неоднородность магнитного поля. При больших промежутках времени моменты снова будут разными по фазе. Существуют два эффекта, которые снижают амплитуду сигнала: 1) T_2 ядра, которое разворачивает вектор намагниченности произвольным образом независимо от направления приложенного поля, и 2) диффузия молекул в различные части ампулы с образцом за время 2τ . Первый эффект описывается законом с экспоненциальным членом $e^{-\tau}$, а второй — с экспоненциальным членом $e^{-\tau^2}$, поэтому, измеряя амплитуду как функцию времени τ , можно получать как времена молекулярной диффузии, так и величины T_2 .

7.24. ЯМР КВАДРУПОЛЬНЫХ ЯДЕР

Спектральные линии квадрупольных ядер очень широки. При сферическом вращении ширина линии является функцией квадрупольного момента ядра и времени корреляции τ_c , что выражается уравнением

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{40} \frac{2I + 3}{I^2(2I - 1)} \left(1 + \frac{1}{3} \eta^2 \right) \left(\frac{e^2 q Q}{\hbar} \right)^2 \tau_c \quad (7.51)$$

Поскольку эффект ядерного квадрупольного вклада в релаксационном процессе определяет ширину линии и поскольку этот эффект по своей природе является внутримолекулярным, важен только вращательный вклад в T_1 . Однако вращение может быть и изотропным, и анизотропным, что осложняет интерпретацию ширины линии. Например, в CHCl_3 при комнатной температуре константа вращательной диффузии перпендикулярно оси C_3 D_\perp составляет $0,96 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$, в то время как константа диффузии параллельно этой оси D_\parallel равна $1,8 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$.

БОЛЕЕ ПОДРОБНО О ПРОЦЕССАХ РЕЛАКСАЦИИ

В уравнение (7.49) входила автокорреляционная функция частицы, участвующей в броуновском движении. Как упоминалось ранее, фурье-преобразование корреляционной функции превращает ее из зависящей от времени в зависящую от частоты. Результатом является параметр, называемый *спектральной плотностью* $J(\omega)$, определяемый по уравнению

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} R(\tau_c) e^{i\omega\tau_c} d\tau \quad (7.52)$$

Спектральная плотность любой данной частоты $J(\omega)$ дает интенсивность флуктуации при этой выбранной частоте. Важное значение в ЯМР имеют

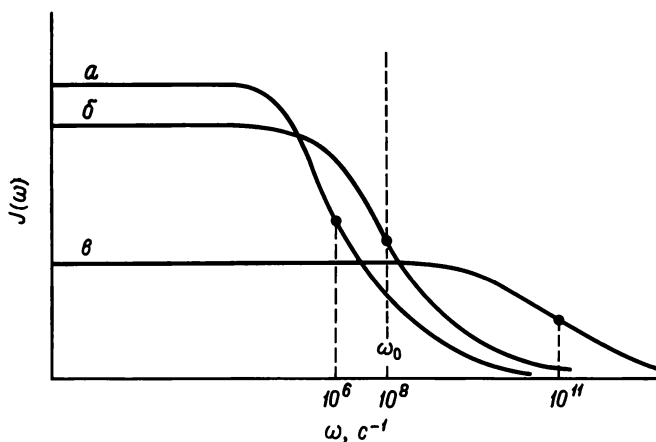


Рис. 7.53. График зависимости спектральной плотности различных частот для систем а, б и в, соответствующих различным временам корреляции.

флуктуации, включающие: диффузию одной молекулы относительно другой, описываемую временем корреляции τ_D ; вращение молекулы относительно ее осей вращения τ_R ; быструю релаксацию ядер τ_S ; химический обмен τ_E . Все эти явления приводят к тому, что данное ядро находится под воздействием флуктуирующего поля, создаваемого в растворе другими ядрами. Эффективность ядерной релаксации зависит от интенсивности частоты, появляющейся вследствие флуктуации, которая в свою очередь зависит от времени корреляции τ_c других процессов. Поэтому следует более подробно изучить связь между спектральной плотностью и τ_c .

Если мы построим график зависимости спектральной плотности от ω , то получим кривые, напоминающие кривые на рис. 7.53. Полученные кривые соответствуют разным временам корреляции τ_c для наших систем. (Напомним, что R зависит от τ_c .) Полувысота интенсивности, указанная

точками, соответствует $\omega = \tau_c^{-1}$. Плоский участок кривой отвечает $\omega\tau_c \ll 1$, тогда как участок, лежащий справа от точки, соответствует $\omega\tau_c \gg 1$. Площади, ограничиваемые всеми этими кривыми, одинаковы. Это эквивалентно утверждению, что кинетическая энергия любых двух образцов при одной и той же температуре одинакова. График на рис. 7.53 дает распределение интенсивности для любой данной частоты; например, в случае магнитных ядер, участвующих в молекулярном движении, мы имеем распределение интенсивности для каждой частоты осциллирующих полей, возникающих в результате сложного движения, в котором участвует весь молекулярный ансамбль.

Для средней кривой b время корреляции выбирают таким образом, чтобы величина $J(\omega)$ при ω_0 была максимальной (т. е. τ_c^{-1} выбирают таким образом, чтобы она была равна ω_0). Любая кривая с большими или меньшими значениями τ_c характеризуется меньшими величинами $J(\omega)$ при ω_0 . Если мы выбрали ω_0 как лармову частоту, $J(\omega)$ при ω_0 будет пропорционально эффективности релаксации, т. е. чем больше интенсивность флуктуирующего момента, тем эффективнее релаксация. Время корреляции, соответствующее кривой b , является наиболее эффективным, далее следует время корреляции, соответствующее кривой $в$, и наименее эффективно время, соответствующее кривой a .

Релаксация T_1 вызывается частотами, которые соответствуют ω_0 , тогда как T_2 обусловлена частотными компонентами ω_0 и $\omega = 0$. Такой вывод находится в согласии со сделанным нами ранее описанием флуктуирующего поля, вызывающего релаксацию T_1 и статического поля ($\omega = 0$) в твердых телах, вызывающего релаксацию T_2 . Если мы построим график зависимости T_1 от τ_c , то получим кривую T_1 на рис. 7.54. Минимум соответствует жирной точке на кривой b на рис. 7.53. Большие или меньшие времена корреляции дают при этой частоте меньшую спектральную плотность. Кривая $в$ на рис. 7.53, соответствующая штриховой линии $в$ на рис. 7.54, характеризует поведение при меньших временах корреляции, и в результате получаются большие времена корреляции. Интересно отметить, что T_1 — двузначная функция, т. е. данное значение T_1 может соответствовать двум возможным значениям τ_c . Для того чтобы получить τ_c , необходимо знать, в какой части кривой находится система.

Поведение T_2 описывается кривой, помеченной на рис. 7.54 такой же буквой. Отметим, что для небольших времен корреляция T_2 меняется параллельно T_1 , т. е. механизм спин-решеточной релаксации в равной степени рандомизует и z -компоненту, и xy -компоненту. Кривая a на рис. 7.53 описывает ситуацию, которая должна соответствовать временам корреляции в вязкой жидкости или в твердом теле. Интенсивность частотной компоненты ω_0 , необходимой для продольной релаксации, значительно понижена. Однако компонента с $\omega = 0$ очень велика, и значение поперечной релаксации возрастает. Таким образом, дипольное уширение за счет нулевой частотной компоненты приводит к снижению T_2 ; линии при этом уширяются и в вязких жидкостях, и твердых веществах. Увеличение T_1 , связанное с ростом времени корреляции на этом участке кривой, объяс-

няет, почему спектры твердых веществ и вязких жидкостей легко насыщаются.

Далее мы будем часто отмечать, что процессы, приводящие к увеличению или уменьшению времени корреляции, вызывают сужение полос

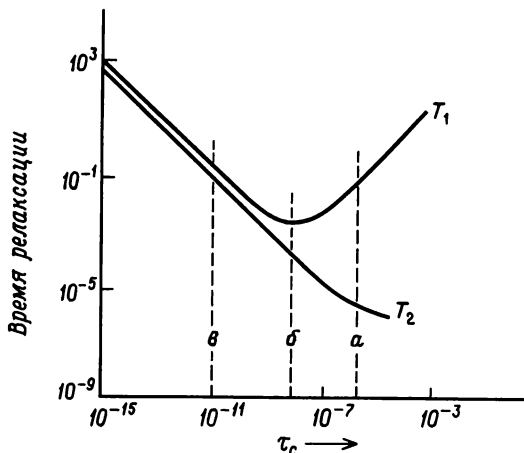


Рис. 7.54. Релаксационные процессы T_1 и T_2 .

в спектре ЯМР, что приводит к увеличению T_1 для протонов. Для того чтобы установить, будет ли T_1 возрастать или снижаться, надо знать, будет ли вызванное возмущением изменение в спектральной плотности приводить к движению по кривой от $б$ к $а$ или к $в$. Если кривая уширяется, возмущение сдвигает систему от $а$ или $в$ по направлению к $б$.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gutowsky H.S., Physical Methods of Organic Chemistry, 3rd Ed., part 4, ed. A. Weissberger (Vol. 1 of Technique of Organic Chemistry), Interscience, New York, 1960.
2. Попл Дж., Шнейдер В., Бернштейн А. Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения.— М.: ИЛ; 1962.
3. а. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. Т. 1,— М.: Мир; 1968.
б. Там же, т. 2.
4. Dietrich M.W., Keller R.E., Anal. Chem., **36**, 258 (1964) и ссылки в этой работе.
5. Ebersson L., Farsen S., J. Phys. Chem., **64**, 767 (1960).
6. Bhacca N.S., Johnson L.F., Shoolery J.N., NMR Spectra Catalog, Varian Associates, Palo Alto, Calif., 1962; The Sadtler Standard Spectra; NMR, Sadtler Research Laboratories, Philadelphia, 1972; Johnson L.F., Jankowski W.C., C-13 NMR Spectra (a collection), Interscience, New York, 1972.
7. Allred A.L., Rochow E.G., J. Amer. Chem. Soc., **79**, 5361 (1957).
8. Dailey B.P., Shoolery J.N., J. Amer. Chem. Soc., **77**, 3977 (1955).
9. Buckingham A.D., Stephens P.J., J. Chem. Soc., **1964**, 4583.
10. Fluck F., Anorganische und Allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen, Band V, Die Kernmagnetische Resonanz und Ihre Anwendung in der Anorganische Chemie, Springer-Verlag, Berlin, 1963.

11. Gutowsky H.S., J. Chem. Phys., **37**, 2136 (1962).
12. Waugh J.S., Cotton F.A., J. Phys. Chem., **65**, 562 (1961).
13. Hoffman R.A., Gronowicz S., Arkiv. Kemi., **16**, 471, 563 (1961); **17**, 1 (1961); Acta Chem. Scand., **13**, 1477 (1959).
14. Karplus M., J. Chem. Phys., **33**, 1842 (1960).
15. a. Rogers M.T., Graham J.D., J. Am. Chem. Soc., **84**, 3666 (1962).
b. Kennedy J.D. et al., Inorg. Chem., **12**, 2742 (1973).
16. Griffith W.P., Wilkinson G., J. Chem. Soc., **1959**, 2757.
17. Gutowsky H.S., McCall D.W., Slichter C.P., J. Chem. Phys., **21**, 279 (1953).
18. Callis C.F., Van Wazer J.R., Shoolery J.N., Anderson W.A., J. Amer. Chem. Soc., **79**, 2719 (1957).
19. Ragsdale R.O., Stewart B.B., Inorg. Chem., **2**, 1002 (1963).
20. Muller N., J. Chem. Phys., **36**, 359 (1962).
21. Gutowsky H.S., Juan C., J. Amer. Chem. Soc., **84**, 307 (1962); J. Chem. Phys., **37**, 2198 (1962).
22. Goldstein J.H., Reddy G.S., J. Chem. Phys., **36**, 2644 (1962).
23. Drago R.S., Matwiyoff N.A., J. Chem. Phys., **38**, 2583 (1963); J. Organomet. Chem., **3**, 62 (1965).
24. Bent H.A., Chem. Revs., **61**, 275 (1961).
25. Hinze J., Jaffe H.H., J. Amer. Chem. Soc., **84**, 540 (1962).
26. Karplus M., J. Amer. Chem. Soc., **85**, 2870 (1963).
27. Sternhall S., Quart. Revs. (London), **23**, 236 (1969) и ссылки в этой работе.
28. Cooper M.A., Manatt S.L., J. Amer. Chem. Soc., **92**, 1605 (1970).
29. Middaugh R.L., Drago R.S., J. Amer. Chem. Soc., **85**, 2575 (1963).
30. Holmes J.R., Kaesz H.D., J. Amer. Chem. Soc., **83**, 3903 (1961).
31. Matwiyoff N.A., Drago R.S., Inorg. Chem., **3**, 337 (1964).
32. Shier G.D., Drago R.S., J. Organomet. Chem., **6**, 359 (1966).
33. Bolles T.F., Drago R.S., J. Amer. Chem. Soc., **88**, 5730 (1966).
34. Nixon J.F., Pidcock A., Ann. Rev. NMR Spectroscopy, **2**, 345 (1969).
35. Harris R.K., Canad. J. Chem., **42**, 2275, 2575 (1964).
36. a. Mann B.E., Shaw B.L., Stainbank K.E., Chem. Comm., **1972**, 151.
b. Axelson D.E., Holloway C.E., Chem. Comm., **1973**, 455.
37. Muettterties E.L., J. Amer. Chem. Soc., **82**, 1082 (1960).
38. Muettterties E.L., Mahler W., Schmutzler R.S., Inorg. Chem., **2**, 613 (1963).
39. Myers O.E., J. Chem. Phys., **28**, 1027 (1958).
40. Masuda Y., J. Phys. Soc. Japan., **11**, 670 (1956).
41. Roberts J.D., J. Amer. Chem. Soc., **78**, 4495 (1956).
42. Фаррар Т.С., Беккер Э.Д. Импульсная и фурье-спектроскопия ЯМР.— М.: Мир; 1973.
43. Allerhand A., Doddrell D., J. Amer. Chem. Soc., **93**, 2777 (1971).
44. Allerhand A. et al., J. Chem. Phys., **55**, 189 (1971).
45. LaMar G.N., J. Amer. Chem. Soc., **93**, 1040 (1971).
46. Natusch D.F.S., J. Amer. Chem. Soc., **93**, 2566 (1971).
47. Kuhlmann K.F., Grant D.M., Harris R.K., J. Chem. Phys., **52**, 3439 (1970).
48. Alger T.D., Collins S.W., Grant D.M., J. Chem. Phys., **54**, 2820 (1971).

Упражнения

1. Величина δ для некоторого вещества относительно внешнего стандарта (метилхлорида) составляет -2.5 . Используя данные, приведенные в приложении VI, рассчитайте δ относительно внешних стандартов а) бензола и б) воды.

2. Допуская существование соотношения между $J_{\text{Sn-H}}$ и гибридизацией орбиталей, о котором говорилось в тексте, определите, каким должно быть отношение констант спин-спинового взаимодействия для пяти и шестикординационного комплексов $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ [например, $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl} \cdot \text{B}$ и $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl} \cdot 2\text{B}$].

3. Синтезированное соединение $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ растворяется во многих растворителях. Предложите метод, с помощью которого можно определить, какой из растворителей дает координационный комплекс с этим соединением.

4. Изобразите схематически спектр ЯМР на ядрах фосфора диамагнитного комплекса $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{Pt}^{2+}$, если:

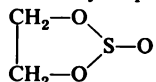
а. $J_{\text{P-H}} > J_{\text{P-P}}$. б. $J_{\text{P-P}} > J_{\text{P-H}}$.

5. Укажите число изомеров циклического соединения формулы $\text{P}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_4$ и изобразите схематически спектр ЯМР на ядрах фосфора для каждого изомера (предполагая, что $\Delta > J$, $J_{\text{P-H}}$ мала, а $J_{\text{P-P}}$ для атомов фосфора, не связанных с метильными группами, можно не учитывать).

6. В каком случае и почему спектр ЯМР на ядрах ^{14}N будет более узким: в случае NH_3 или NH_4^+ ? (Для ^{14}N $I = 1$.)

7. Рассмотрите все возможные изомеры восьмичленного циклического соединения $\text{P}_4\text{N}_4\text{Cl}_6(\text{NHR})_2$ и изобразите идеальный спектр ЯМР на ядрах фосфора для каждого из них. Какой из этих изомеров можно окончательно исключить из рассмотрения, если спектр состоит из двух триплетов равной интенсивности?

8. Протонный спектр ЯМР



не является синглетом. Лежит ли группа SO_3 в плоскости? Каким должен быть спектр, если атом серы подвергается быстрой инверсии?

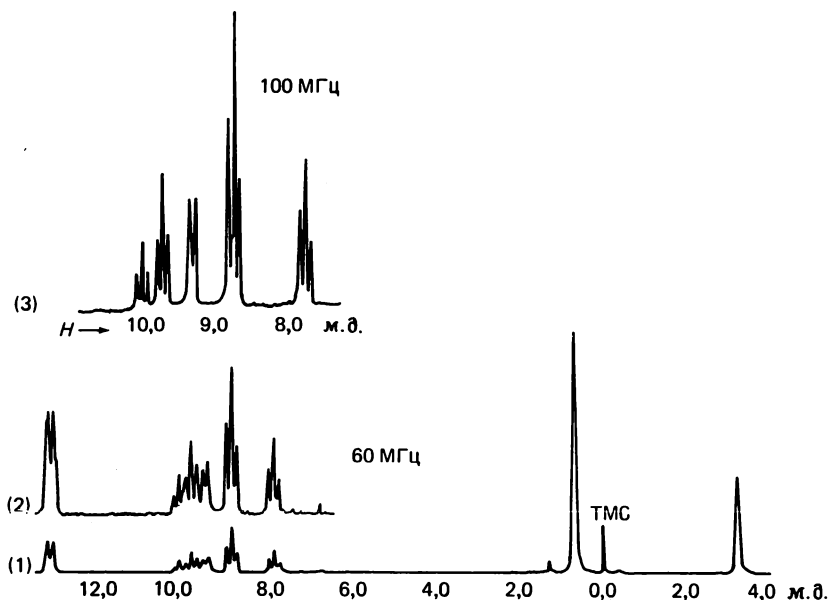
9. Обнаружено, что метиловые группы соединения $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{SBF}_3$ дают в спектре единственную линию. Почему это так?

10. а. Эквивалентны ли метильные группы в соединении $(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{P}(\text{O})(\text{Cl})\text{C}_6\text{H}_5$?

б. Как будет выглядеть спектр метильных протонов, если для приведенного выше соединения пренебречь расщеплением сигналов метильных групп на протонах фенильной группы и предположить, что $J < \Delta$?

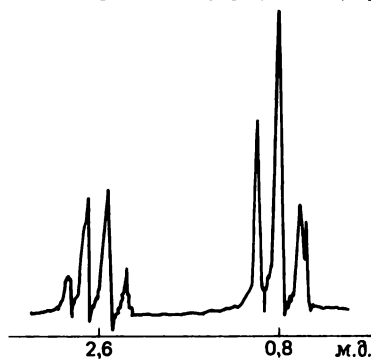
11. Протонные спектры ЯМР ряда соединений приведены ниже. Интерпретируйте эти спектры и сделайте вывод о структуре указанных соединений.

а. Соединение $\text{ReCl}_3[\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5]_3$. Спектр (1) — полный спектр, спектр (2) — более интенсивная развертка диапазона 6,0—13,0 м.д. и спектр (3) снят при частоте 100 МГц в диапазоне 7,0—10 м.д.

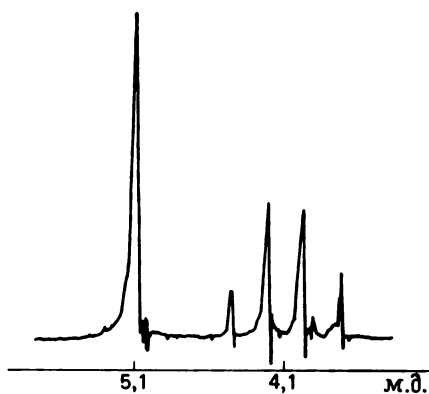


б. Почему спектры соединения, указанного в п. «а», различны при частоте 100 и 60 МГц? Почему величины химических сдвигов в м. д. относительно ТМС одинаковы для обеих частот?

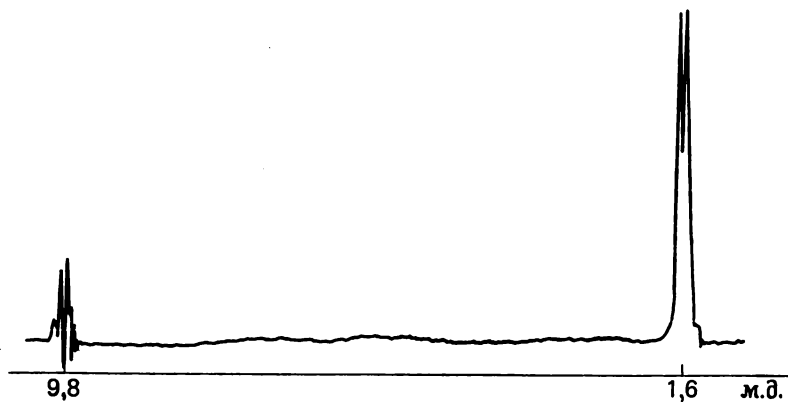
в. Соединение с эмпирической формулой $C_4H_{11}N$.



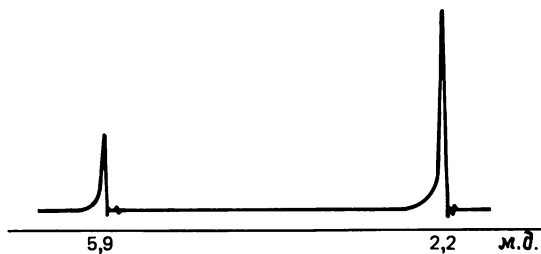
г. Соединение с эмпирической формулой $C_2H_3F_3O$.



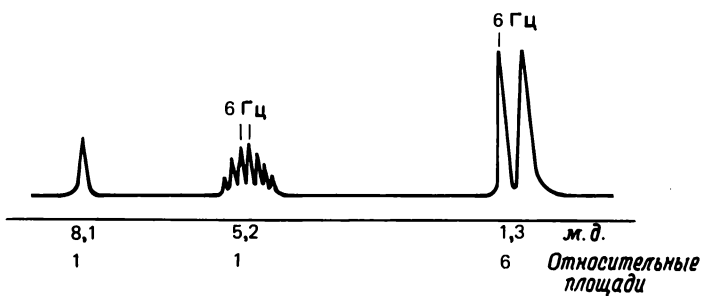
д. Соединение с эмпирической формулой C_2H_4O .



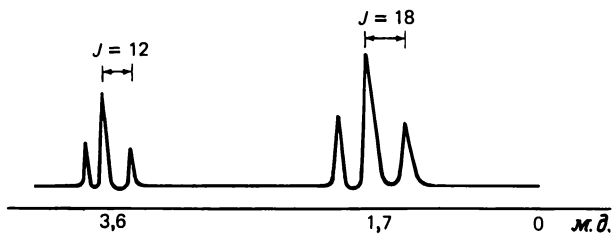
е. Соединение с эмпирической формулой C_4H_6 .



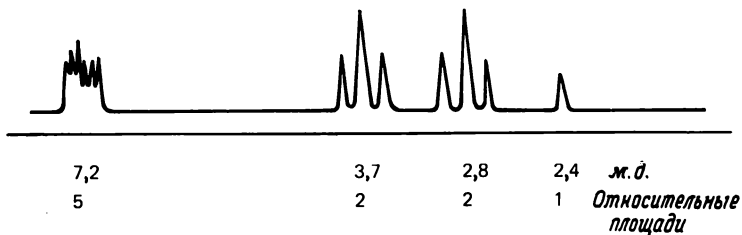
ж. Соединение с эмпирической формулой $C_4H_8O_2$.



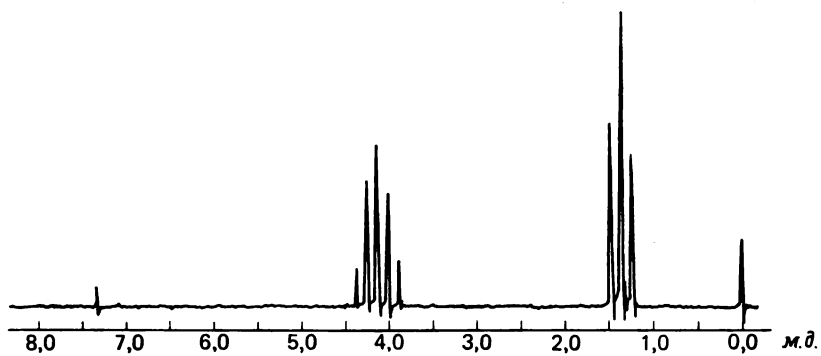
з. Соединение с эмпирической формулой $C_3H_5ClF_2$.



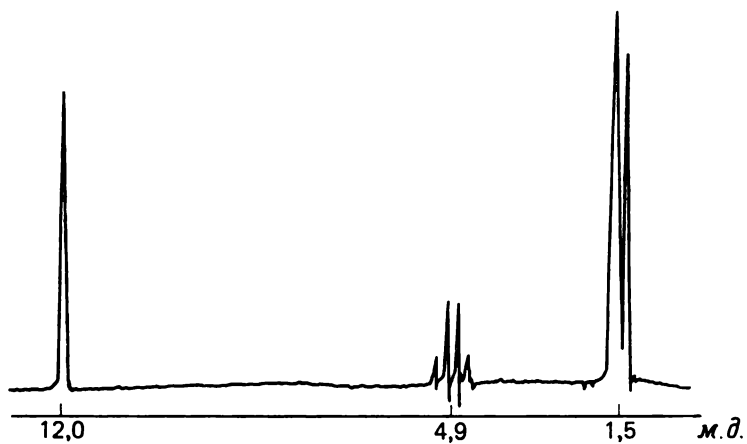
и. Соединение с эмпирической формулой $C_8H_{10}O$. Полоса при 2,4 м.д. отсутствует в D_2O .



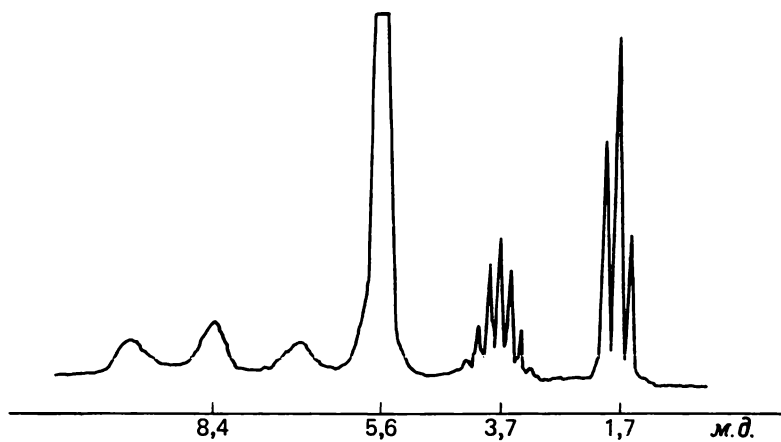
к. Соединение с эмпирической формулой $C_6H_{15}O_4P$.



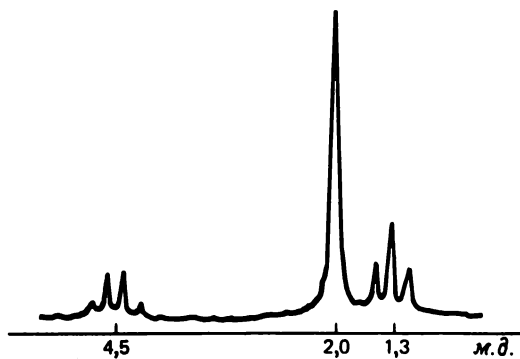
л. Соединение с эмпирической формулой $C_3H_5O_2Cl$.



м. Соединение с эмпирической формулой C_2H_8NCl , растворенное в воде.



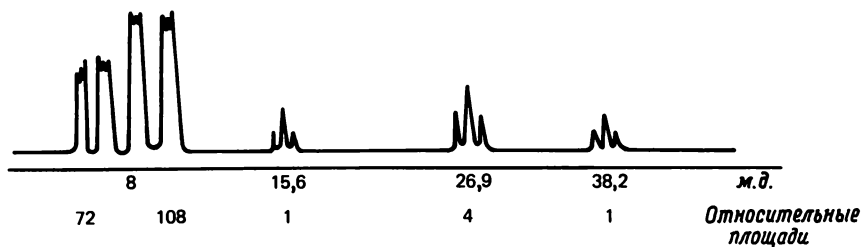
н. Соединение с эмпирической формулой $C_{14}H_{22}O_4$.



о. Соединение с эмпирической формулой $(SiH_3)_2PSiH_2CH_3$.

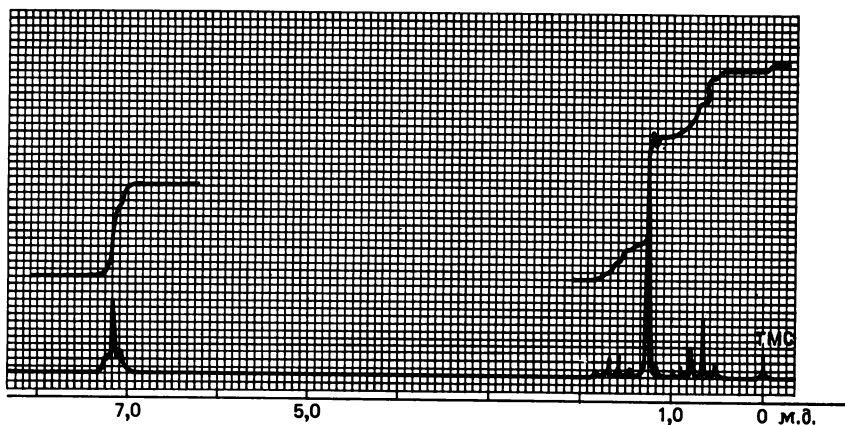


п. Соединение с эмпирической формулой $Pt[(C_2H_5)_3]_2HCl$. (При 8 м. д. находится мультиплет неопределенной формы.)

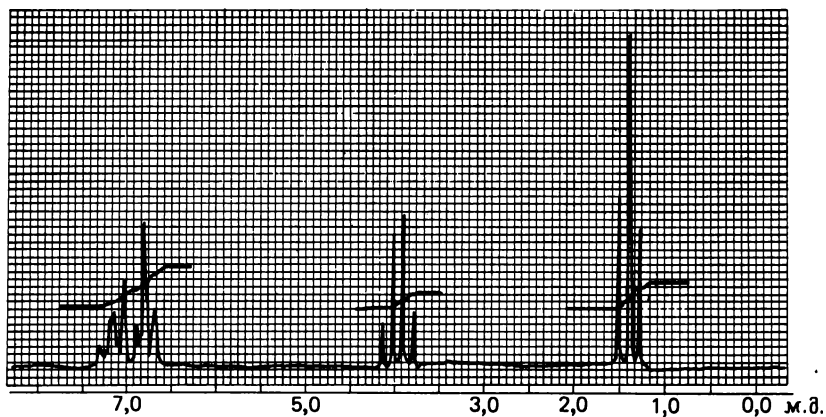


р. Соединение с эмпирической формулой $C_{11}H_{16}$. Кривые над полосами представляют собой интегральные интенсивности полос. Относительные площади можно получить путем сравнения высот (число квадратов) соответствующих ин-

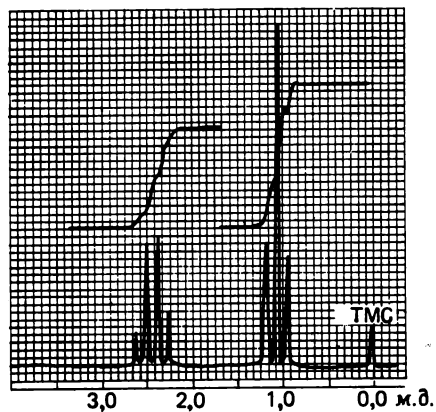
интегральных кривых.



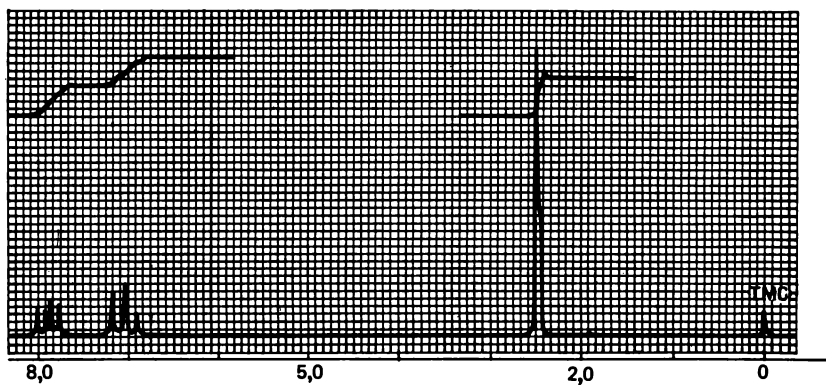
с. Соединение с эмпирической формулой $C_8H_{10}O$. Кривые над полосами представляют собой интегральные интенсивности полос. Относительные площади можно получить путем сравнения высот (число квадратиков) соответствующих интегральных кривых.



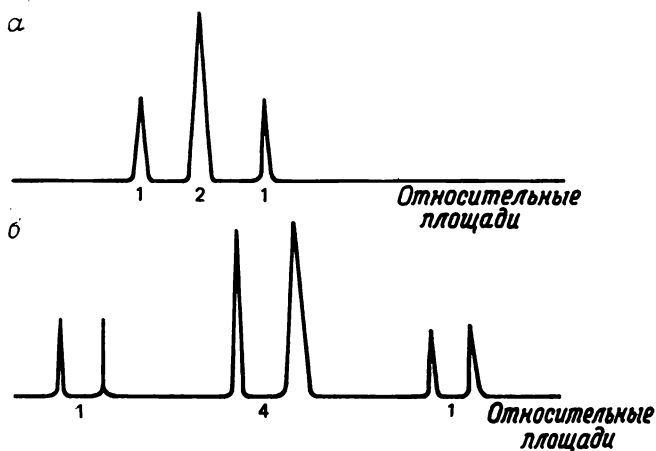
г. Соединение с эмпирической формулой $C_5H_{10}O$. Кривые над полосами представляют собой интегральные интенсивности полос. Относительные площади можно получить путем сравнения высот (число квадратов) соответствующих интегральных кривых.



у. Соединение с эмпирической формулой C_8H_7OF .



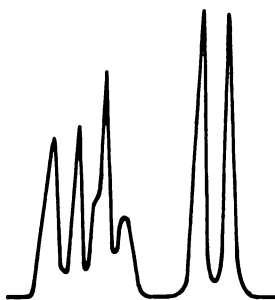
12. Спектры *а* и *б* характеризуют сигналы метильных групп двух изомеров $\text{Pd}[\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5]_2\text{I}_2$.



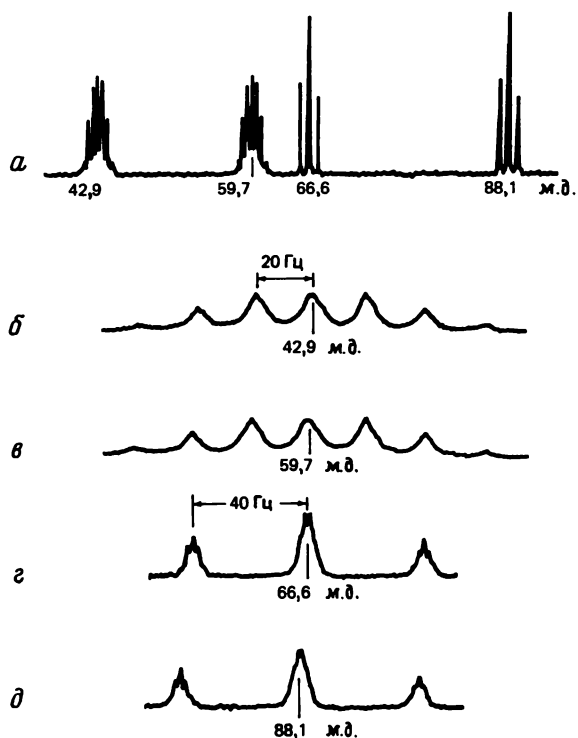
а. Какой из этих спектров соответствует *цис*-изомеру, а какой *транс*-изомеру?

б. Объясните, почему площади, ограничиваемые полосами на рис. б, относятся как 1:4:1.

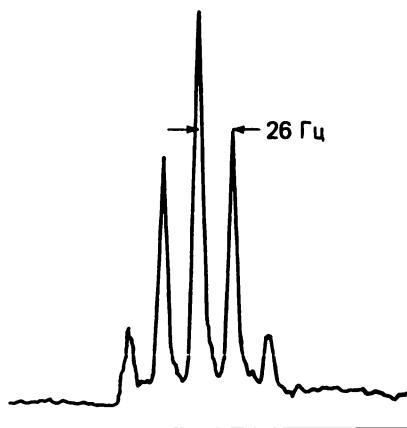
13. Интерпретируйте изображенный ниже спектр ЯМР на ядрах ^{11}B соединения $5\text{-Cl-2-4-C}_2\text{B}_5\text{H}_6$. (Напомним, что $\text{B}_7\text{H}_7^{2-}$ представляет собой пентагональную бипирамиду из звеньев $\text{B} - \text{H}$, в которых аксиальные атомы бора пронумерованы от 1 до 7.)



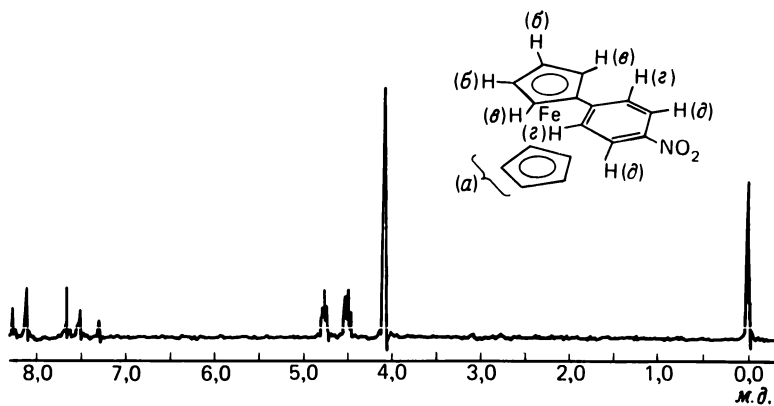
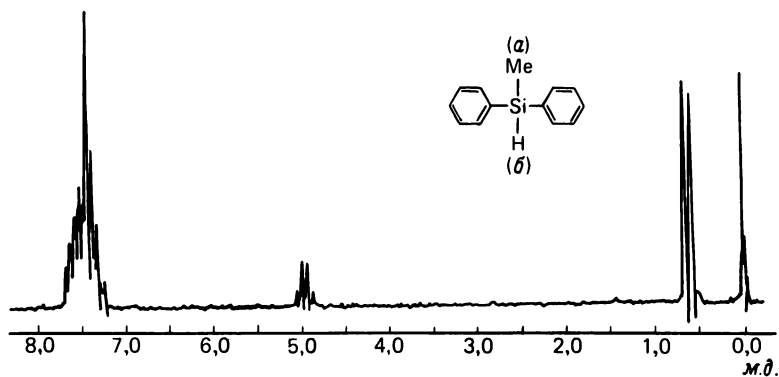
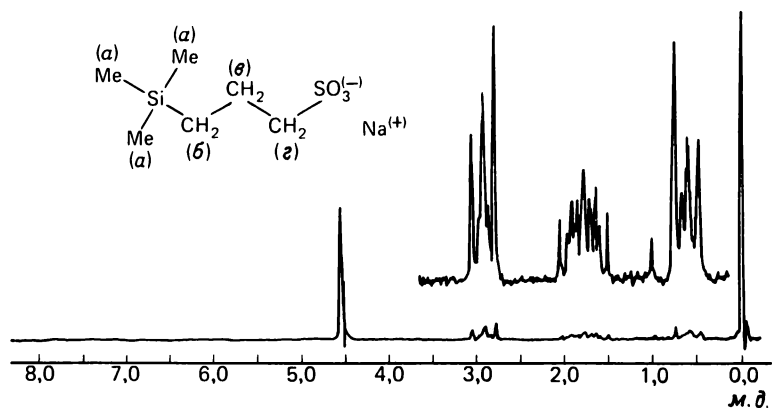
14. Спектр *a* представляет собой полный спектр ЯМР на ядрах ^{19}F соединения $\text{PF}_3(\text{NH}_2)_2$, спектры *b* — *d* — развернутые отдельные сигналы. Интерпретируйте спектр и предложите структуру указанного соединения.



15. Сигнал ядер гидридных атомов водорода $\text{HNi}[\text{OP}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_4^+$ приведен ниже. Какова структура этого комплекса?

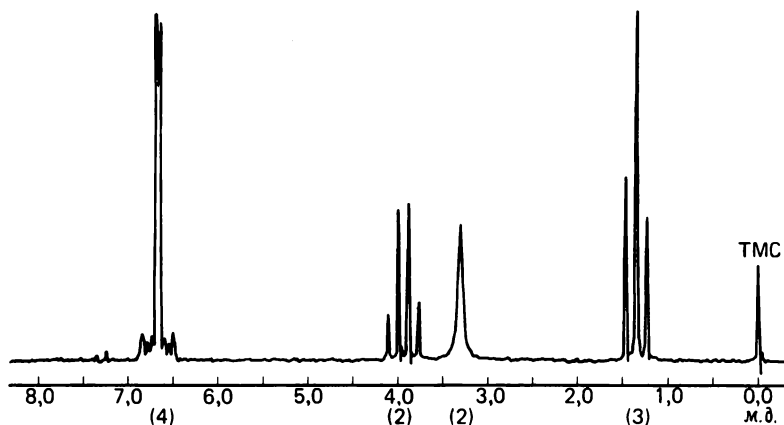


16. Отнесите все полосы в приведенных протонных спектрах ЯМР указанных соединений.

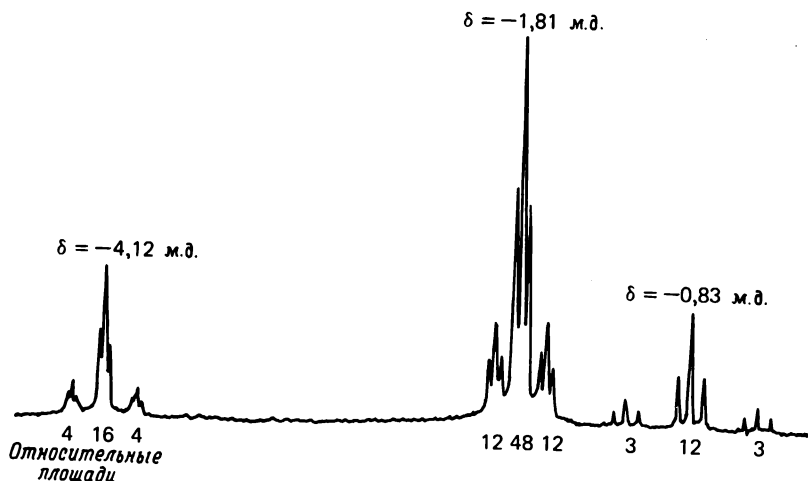


17. Какие свойства функциональной группы X (которая может состоять более чем из одного атома), соединенной с изопропильной группой, могут привести к неэквивалентности двух метильных групп в последней?

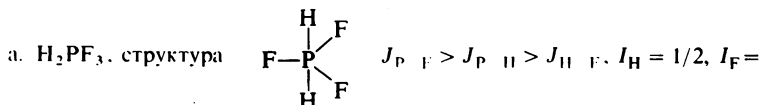
18. Приведенный ниже протонный спектр ЯМР совпадает со спектром соединения с эмпирической формулой $C_8H_{11}NO$. Предложите структуру, которая соответствует и формуле, и спектру. Если возможно, произведите отнесение полос. Числа в скобках указывают относительные площади под полосами.



19. Интерпретируйте приведенный ниже спектр. Обоснуйте все расщепления. Укажите, какой это изомер, *цис* или *транс*? (Напомним, что для ^{31}P $I = 1/2$, относительное содержание составляет 100%; для ^{195}Pt $I = 1/2$, относительное содержание составляет 34%.) [См. Inorganic Chemistry, 12, 994 (1973).]



20. Изобразите схематически спектры следующих соединений для указанных условий (предполагая 100%-ное содержание изомера в природе):



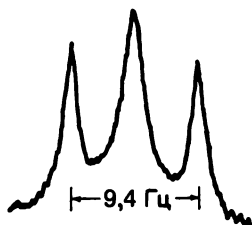
$= 1/2$, $I_{\text{P}} = 1/2$; спектры на ядрах ^1H , ^{19}F и ^{31}P .

б. $\text{N}(\text{CH}_2\text{F})_4$, $J_{\text{FCH}} > J_{\text{FCN}}$; $J_{\text{FCNCH}} = 0$; спектр только на ядрах ^{19}F .

21. Для $[(\text{NH}_2)_3\text{P}]_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ (два фосфорных лиганда находятся в *транс*-положении друг к другу) предложен приведенный ниже спектр. [Inorganic Chemistry, 2, 939 (1963).]

а. Чем обусловлено расщепление, если протоны не взаимодействуют с азотом?

б. Почему отсутствует N-H-взаимодействие?



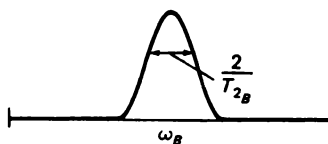
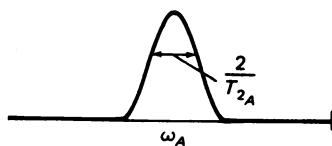
$\text{Tdp}_2\text{Fe}(\text{CO})_3$

22. ^{57}Fe характеризуется исключительно низким магнитным моментом, а его естественное содержание составляет только 2,2%. Величина магнитного момента известна с невысокой точностью, и почти ничего неизвестно о химических сдвигах ядер ^{57}Fe . Хотя резонансный сигнал этого ядра мог лежать в очень узком диапазоне частот и для его регистрации в эксперименте с медленным прохождением через резонанс не требовалось бы значительно большего времени, чем для наблюдения сигнала спада свободной индукции, тем не менее исследованиями спектров на ядрах ^{57}Fe не занимались до тех пор, пока не появился ЯМР с фурье-преобразованием.

а. Каковы преимущества фурье-спектроскопии для эксперимента с ядрами ^{57}Fe ?

б. Почему в образце с естественным содержанием изотопов не наблюдается спин-спиновое расщепление, обусловленное взаимодействием $^{57}\text{Fe}-^{13}\text{C}$?

23. Допустим, что в образце имеются два центра, характеризующихся различными химическими сдвигами. В эксперименте с медленным прохождением через резонанс мы ожидаем для каждого центра отдельный сигнал.



Рассмотрите кинетический процесс, обменивающий ядра между центрами А и В, который начинает устанавливаться при повышении температуры. (Вообще это сложная проблема, поскольку дифференциальные уравнения для каждого центра динамики связаны между собой и отдельные компоненты намагниченности утрачивают свою индивидуальность.) Возьмите предельный случай, когда кинетический процесс начинает давать заметный эффект, однако все еще можно рассма-

тривать индивидуальную намагниченность M_A . Обсудите с физической точки зрения, какое влияние оказывает обмен на ширину линии сигнала А. (Указание. Вспомните о физическом процессе, обозначенном T_{2A} .)

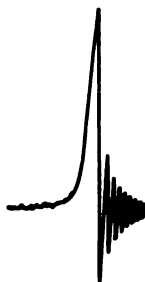
24. а. Допустим, что резонансная частота образца в водном растворе составляет ω_{H_2O} . Каким образом можно определить длительность импульса τ и напряженность поля H_1 для осциллятора, настроенного на ω_{H_2O} , который инвертирует намагниченность H_2O ?

б. Допустим, что при последующем наложении $3\pi/2$ -импульса спад свободной индукции не наблюдался. Чем это можно объяснить и как использовать указанный эксперимент?

в. После добавления в раствор образца НХ протонный обмен протекает с такой скоростью, что для H_2O и НХ наблюдаются отдельные, но уширенные линии. Рассмотрите, как изменится интенсивность сигнала растворенного вещества в эксперименте с медленным прохождением через резонанс, если во время сканирования интенсивно облучать образец при частоте ω_{H_2O} , насыщая спиновую систему H_2O .

25. Почему в описанном в тексте эксперименте для измерения T_1 за 180° -ным импульсом должен следовать 90° -ный импульс?

26. В эксперименте ЯМР с медленным прохождением через резонанс часто наблюдают изображенные ниже участки спектра, если напряженность поля растет слева направо.



Вигли справа от полосы поглощения, называемые «звоном», обнаруживают лишь в том случае, когда исследуемое ядро характеризуется большим T_2 . Объясните вигли с точки зрения поведения в этом эксперименте объемной намагниченности образца. Обратите внимание на выбор системы координат.

27. В разделе, посвященном влиянию ядер с квадрупольными моментами, рассматривалась ширина сигнала ^{19}F в спектре NF_3 как функция температуры.

а. Рассмотрите релаксацию квадрупольного момента в рамках концепции спектральной плотности.

б. Объясните результирующий спектр ЯМР с точки зрения спектральной плотности.

28. Рассмотрите остов, вращающийся с частотой $\omega_1 = 1,0000 \cdot 10^8$ Гц, и образец с ядрами, имеющими ларморову частоту $\omega_0 = 1,0001 \cdot 10^8$ Гц при $T_1 = 100$ с и $T_2 = 0,01$ с. В момент времени $t = 0$ вдоль оси u приложен 90° -ный импульс, длительность которого пренебрежимо мала, а частота интенсивного радиоизлучения составляет ω_1 . Используя в каждом случае систему осей $u - z$ или $v - z$, изобразите результирующий вектор намагниченности:

- Непосредственно перед импульсом;
- Сразу после импульса;
- При $t = 2,5 \cdot 10^{-5}$ с;
- При $t = 1$ с;
- При $t = 10^4$ с.

8. СПЕКТРОСКОПИЯ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА—НОВЫЕ ПРИНЦИПЫ И ПРИМЕНЕНИЯ

ВВЕДЕНИЕ

В настоящей главе мы рассмотрим несколько более тонких принципов и применений ЯМР. Гл. 12, посвященная спектрам ЯМР парамагнитных ионов, завершит тему ЯМР. ЯМР и ЭПР парамагнитных комплексов ионов переходных металлов в гл. 8 рассматриваться не будут, поскольку для этой цели необходимо знакомство с некоторыми основами магнетизма, изложенными в гл. 11.

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ С ПОМОЩЬЮ ЯМР

Как упоминалось в гл. 7, когда две частицы участвуют в быстрой реакции обмена, доступной шкале времени ЯМР, наблюдаемый химический сдвиг представляет собой величину, состоящую из величин химических сдвигов каждой частицы, взятых со своими весовыми коэффициентами — мольными долями этих частиц. Например, для быстрого обмена в системе



химический сдвиг сигнала А (или В)—средневзвешенная по мольным долям величина химических сдвигов свободного А (или В) и аналогичного атома, находящегося в аддукте АВ, что выражается уравнением

$$\delta_{\text{набл}} = N_A \delta_A + N_{AB} \delta_{AB} \quad (8.2)$$

где N —мольная доля. Такое же уравнение можно составить для химического сдвига частицы В.

Усреднение за счет обмена применимо [1] для расчета константы равновесия реакции. Продемонстрируем это при выводе выражения для константы равновесия реакции (8.1). Вначале допустим, что мы следим за химическим сдвигом протона молекулы А, который значительно изменился за счет образования комплекса АВ, и что между А и АВ существует быстрый химический обмен, который дает взвешенный по мольным долям сдвиг, описываемый уравнением (8.2).

Выразив уравнение (8.2) в молярных единицах, для реакции (8.1)

мы получим соотношение

$$\delta_{\text{набл}} = \frac{[A]}{[A] + [AB]} \delta_A + \frac{[AB]}{[A] + [AB]} \delta_{AB}$$

После перегруппировки членов и вычитания из обеих частей равенства $[AB] \delta_A$ получим

$$[A](\delta_{\text{набл}} - \delta_A) + [AB](\delta_{\text{набл}} - \delta_A) = [AB](\delta_{AB} - \delta_A)$$

Принимая $\Delta\delta_{\text{набл}}$ за $(\delta_{\text{набл}} - \delta_A)$ и $\Delta\delta_{CA}$ за $(\delta_{AB} - \delta_A)$, мы можем записать

$$[AB] = \frac{[A^\circ] \Delta\delta_{\text{набл}}}{\Delta\delta_{CA}} \quad (8.3)$$

где $[A^\circ]$ — начальная концентрация A, равная $[A] + [AB]$.

Подставляя уравнение (8.3) в выражение для константы равновесия

$$K = \frac{[AB]}{([A^\circ] - [AB])([B^\circ] - [AB])}$$

получим уравнение

$$K = \frac{\Delta\delta_{\text{набл}}}{(\Delta\delta_{CA} - \Delta\delta_{\text{набл}}) \left([B^\circ] - \frac{\Delta\delta_{\text{набл}} [A^\circ]}{\Delta\delta_{CA}} \right)} \quad (8.4)$$

В уравнении (8.4) известны все величины, за исключением K и $\Delta\delta_{CA}$, являющиеся константами при данной температуре. Последние можно рассчитать [1] путем совместного решения системы уравнений, получающихся при измерении $\Delta\delta_{\text{набл}}$ для различных $[A^\circ]$ и $[B^\circ]$. Настоящая задача аналогична описанной в гл. 4 для систем, подчиняющихся закону Бера.

КИНЕТИКА ЯМР

8.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ СКОРОСТИ И ЭНТАЛЬПИЙ АКТИВАЦИИ С ПОМОЩЬЮ ЯМР

Спектр ЯМР дейтерированной молекулы циклогексана (показанной на рис. 8.1,а) как функция температуры представлен на рис. 8.1,б—ж. Для этой молекулы возможны два изомера, в которых атом водорода находится в аксиальном или экваториальном положении относительно циклогексанового кольца. При комнатной температуре оба изомера быстро переходят один в другой, и обмен аксиальных и экваториальных протонов никак не сказывается на наблюдаемой ширине линии. С понижением тем-

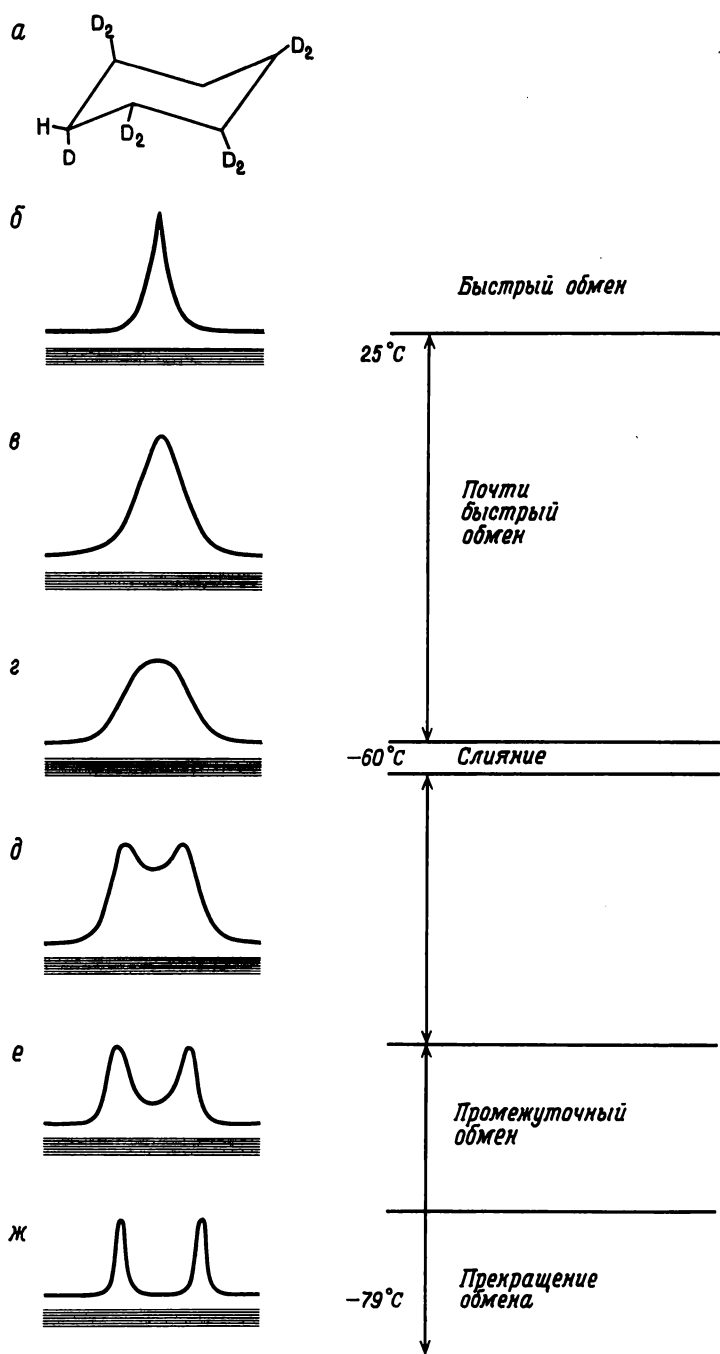


Рис. 8.1. Дейтерированный циклогексан (а) и его спектр ЯМР при различных температурах (б—ж).

пературы полосы начинают уширяться, что обусловлено влиянием химического обмена на время жизни возбужденного состояния ядра. Этот диапазон вплоть до температуры, при которой только начинают появляться две отдельные линии, носит название *диапазона почти быстрого обмена*. При дальнейшем понижении температуры можно зарегистрировать две отдельные полосы, химические сдвиги которых меняются с температурой до тех пор, пока не возникнет кривая *e*. Этот температурный интервал называется *диапазоном промежуточного обмена*. При дальнейшем понижении температуры химические сдвиги линий не меняются, но сами линии сужаются в так называемом *диапазоне медленного обмена*. Наконец, при -79°C и ниже кинетический процесс никак не сказывается на форме линий спектра, поэтому этот диапазон называют *диапазоном прекратившегося обмена*.

При полном анализе влияния химического обмена на намагниченность с помощью уравнения Блоха можно вывести уравнения для расчета констант скорости из спектров ЯМР. Вывод таких уравнений выходит за рамки нашего изложения, читатель может познакомиться с ним в работах [1] и [11]. Здесь мы представим конечные результаты в форме, удобной для кинетического анализа, и поговорим о недостатках используемых подходов.

Одной из простейших является система, в которой протон находится у одного или двух центров; вероятность того, что он находится у одного центра, равна вероятности его нахождения у другого центра, и время жизни каждого состояния одно и то же. Таким образом протекает взаимопереход между двумя изомерами циклогексана и многие другие процессы с участием изомеров. Используя соответственно уравнения (8.5) и (8.6) (речь идет о двухпозиционном обмене, в котором времена жизни обоих состояний А и В одинаковы), можно исходя из химических сдвигов получить данные о кинетике процесса как в диапазоне промежуточного обмена, так и при температурах, при которых линии сливаются. Уравнение (8.5) дает очень приближенный результат

$$\frac{(v_A - v_B)_{\text{набл}}}{v_A^\circ - v_B^\circ} = \left[1 - \frac{1}{2\pi^2\tau'^2(v_A^\circ - v_B^\circ)^2} \right]^{1/2} \quad (8.5)$$

В этом уравнении $v_A^\circ - v_B^\circ$ — расстояние между линиями в диапазоне прекратившегося обмена, а $(v_A - v_B)_{\text{набл}}$ — расстояние между линиями в диапазоне промежуточного обмена в герцах. Напоминаем, что мы постулировали равенство величин времен жизни τ_A' и τ_B' . Время жизни τ' является тогда суммой двух величин или же время жизни протона у центра А равно просто $\tau'/2$.

В том случае, когда две линии в спектре уже слились, так что $(v_A - v_B)_{\text{набл}}$ равно нулю, приближения, используемые при выводе уравнения (8.5), уже не справедливы, и время жизни можно определить по уравнению

$$\tau' = \frac{\sqrt{2}}{2\pi(v_A^\circ - v_B^\circ)} \quad (8.6)$$

Из этого уравнения следует, что необходимым условием для регистрации отдельных резонансных линий двух обменивающихся ядер является следующее:

$$\tau' > \frac{\sqrt{2}}{2\pi(\nu_A^0 - \nu_B^0)} \quad (8.7)$$

Таким образом, чем больше наблюдаемые химические сдвиги отличаются от химических сдвигов, характеризующих центры А и В, тем меньше время жизни протона у каждого центра или быстрее кинетический процесс, усредняющий положение линий. Напоминаем, что такой эффект обсуждался в гл. 4.

Следует отметить, что определение констант скоростей с помощью приведенных выше уравнений [особенно уравнения (8.5)] исходя из химических сдвигов дает большие погрешности. Энтальпии активации получают из температурной зависимости констант скоростей по уравнению Аррениуса. Поскольку интервал температур, соответствующий диапазону промежуточного обмена, обычно очень узок, ошибки в энтальпиях активации могут быть очень большими. Значительно больше информации о кинетических процессах можно извлечь из изменений ширины линий, наблюдающихся во всем температурном интервале, в котором эти процессы влияют на спектр. На рис. 8.2 приведен типичный график зависимости ширины резонансной линии на полувысоте от $1/T$.

В диапазоне медленного обмена наблюдаемая ширина линии $1/T_{2A}$ для центра А определяется естественной шириной линии $1/T_{2A}$ и характеристическим временем химического обмена τ_A в соответствии с уравнением

$$\pi\Delta\nu_{1/2}(A) = \frac{1}{T_{2A}'} = \frac{1}{T_{2A}} + \frac{1}{\tau_A} \quad (8.8a)$$

где $\Delta\nu$ выражена в герцах, а $\Delta\nu_{1/2}$ — полная ширина линии на ее полувысоте.

Уравнение (8.8a) и другие уравнения под номером (8.8) пригодны для решения двухпозиционной проблемы при условии равенства времен жизни для каждого центра, но не обязательно для равных заселенностей двух центров. Указанное уравнение нельзя использовать при спин-спиновом взаимодействии протонов, поскольку оно не учитывает влияния этого взаимодействия на $1/T_2$. Если экстраполировать график из области, в которой обменные эффекты отсутствуют (штриховая линия *a* на рис. 8.2), то можно определить вклад $1/T_{2A}$ в ширину линии в диапазонах медленного и промежуточного обмена. Из разности $1/T_{2A}' - 1/T_{2A}$ рассчитывается $1/\tau_A$. То же самое можно проделать для резонансной линии центра В.

В диапазоне почти быстрого обмена вклады в ширину линии выражаются с помощью уравнения

$$\frac{1}{T_{2A}'} = \frac{N_A}{T_{2A}} + \frac{N_B}{T_{2B}} + N_A^2 N_B^2 (\omega_A^0 - \omega_B^0)^2 (\tau_A + \tau_B) \quad (8.8b)$$

где $\omega_A = 2\pi\nu_A$, а ω_A^0 и ω_B^0 — химические сдвиги в отсутствие обмена. Первые два члена в правой части уравнения — средневзвешенные по мольным долям величины $1/T_{2A}$ и $1/T_{2B}$ для центров А и В в отсутствие обмена. Последний член — вклад в ширину, обусловленный обменом.

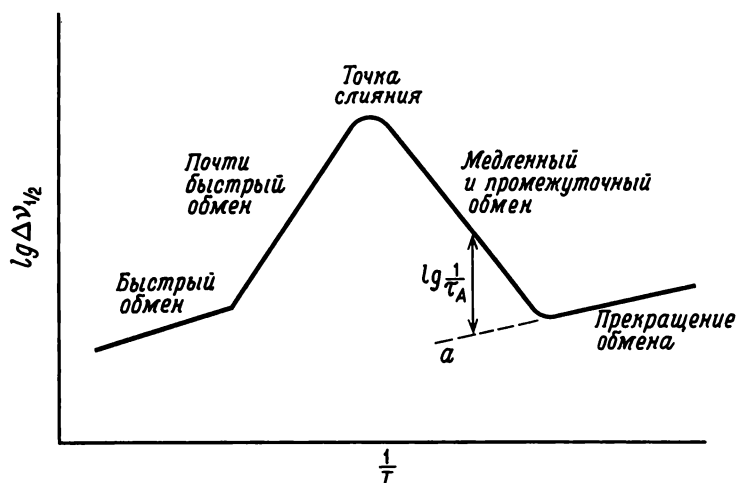


Рис. 8.2. Влияние химического обмена на ширину спектральной полосы $\Delta\nu_{1/2}$ в зависимости от абсолютной температуры T . (Приведена логарифмическая зависимость, чтобы графики для определения энергии активации в различных областях были линейными.)

Величины N_A/T_{2A} и N_B/T_{2B} можно также получить и другим путем, поскольку в диапазоне быстрого обмена

$$\pi\Delta\nu_{1/2} = \frac{1}{T_{2A'}} = \frac{N_A}{T_{2A}} + \frac{N_B}{T_{2B}} \quad (8.8в)$$

Поскольку данные о ширине линий можно получить в более широком диапазоне температур, чем о химических сдвигах, точность величин энthalпии активации значительно повышается, если использовать соответствующие уравнения для ширины линии.

В настоящее время для расчета констант скоростей большинство исследователей не прибегают к указанным выше подходам (т. е. основанным либо на химических сдвигах, либо на ширине линии). Вместо этого они пользуются полной формой спектральной линии, которую можно рассчитать с помощью уравнения (8.9) для двухпозиционного обмена (заселенности обоих центров не обязательно равны) в отсутствие спин-спинового взаимодействия.

$$g(\omega) = \frac{\left\{ P \left[1 + \tau \left(\frac{N_B}{T_{2A}} + \frac{N_A}{T_{2B}} \right) \right] + Q \left[R + \tau \left(\frac{1}{T_{2B}} - \frac{1}{T_{2A}} \right) \frac{\delta\omega}{2} \right] \right\} \omega_1 M_0}{P^2 + R^2 + \tau^2 \left(\frac{1}{T_{2B}} - \frac{1}{T_{2A}} \right)^2 \left(\frac{\delta\omega}{2} \right)^2 + 2R\tau \left(\frac{1}{T_{2B}} - \frac{1}{T_{2A}} \right) \frac{\delta\omega}{2}} \quad (8.9)$$

где

$$P = \tau \left[\frac{1}{T_{2A} T_{2B}} - \Delta\omega^2 + \left(\frac{\delta\omega}{2} \right)^2 \right] + \frac{N_A}{T_{2A}} + \frac{N_B}{T_{2B}}$$

$$Q = \tau \left[\Delta\omega - \frac{\delta\omega}{2} (N_A - N_B) \right]$$

$$R = \Delta\omega \left[1 + \frac{\tau}{T_{2A}} - \frac{\tau}{T_{2B}} \right] + \frac{\delta\omega}{2} (N_A - N_B)$$

$$\tau = \frac{\tau_A \tau_B}{\tau_A + \tau_B}$$

Здесь ω_1 — частота приложенного радиочастотного излучения, $\Delta\omega$ — разность между частотой ω и частотой, соответствующей центру двух резонансных компонент, $\delta\omega$ — химический сдвиг между магнитными центрами А и В, N_A и N_B — молярные доли ядер, находящихся у центров А и В соответственно, и M_0 — равновесная намагниченность. Таким образом, мы имеем выражение для полной формы линии простой обменивающейся системы АВ, которая зависит от многих параметров, включая скорость химического обмена. Если удастся определить значения всех параметров, входящих в уравнение (8.8), за исключением скорости обмена ($1/\tau$), то можно рассчитать и константу скорости реакции обмена, варьируя τ до тех пор, пока рассчитанная форма линии не совпадет с экспериментальной кривой. Этот анализ проводят обычно на ЭВМ, которая просчитывает форму линии на основе найденных величин τ , например из $\Delta\nu_{1/2}$. Затем определяет разность между рассчитанными и экспериментальными интенсивностями, а далее путем варьирования τ минимизирует эту разность. Таким образом, при данной температуре из формы линии можно определить константу скорости, а из зависимости константы скорости от температуры обычным путем рассчитывается энергия активации. На рис. 8.3 сравниваются рассчитанные и экспериментальные спектры. Такая картина является типичной. В данном случае показан спектр метильных протонов 2-пиколина [2], обменивающихся с протонами $\text{Co}(\text{pic})_2\text{Cl}_2$ в $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ в качестве растворителя в диапазоне почти быстрого обмена.

Если необходимо решить многопозиционную задачу или если один из протонов, участвующих в обмене, подвержен также влиянию спин-спинового взаимодействия, то для рассмотрения такой системы уравнение (8.9) можно модифицировать, однако получаемые при этом уравне-

ния весьма громоздки. Лучший метод, даже для двухпозиционного обмена не взаимодействующих протонов, включает использования *матрицы плотности* [3—5]. Этот подход лежит вне рамок настоящего изложения; читатель может подробно ознакомиться с ним в работах [3—5].

8.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРЯДКОВ РЕАКЦИЙ С ПОМОЩЬЮ ЯМР

Теперь займемся более подробным рассмотрением параметра τ' , чтобы иметь представление о том, как с его помощью получить информацию относительно порядков реакции. Исследуем методом ЯМР равновесную химическую реакцию, в ходе которой происходит снижение результирующей намагниченности. Допустим, например, что мы следим за падением намагниченности центра А. Падение намагниченности в ходе процесса первого порядка происходит в точности так же, как и распад радиоактивного вещества. Константа скорости $1/\tau_A$ представляет собой константу скорости снижения начального числа протонов нашего образца у центра А, являющегося процессом первого порядка

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{\tau_A}[A]$$

или

$$-\frac{1}{[A]} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{\tau_A} \quad (8.10)$$

В этом уравнении $[A]$ — начальная концентрация протонов у центра А, $d[A]/dt$ — скорость «исчезновения» начальной концентрации. Таким образом, мы имеем дело со временем жизни начальных центров А, а не с объемной концентрацией А. Мы наблюдаем не скорость, а $1/\tau_A$, поэтому в данном эксперименте всегда получают константу скорости распада первого порядка.

Теперь рассмотрим механизм химической реакции, по которому А вынужден покинуть центр А. Возможно, это реакция первого порядка, и для нее

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad \text{или} \quad k = -\frac{1}{[A]} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{\tau_A}$$

Таким образом, для реакции первого порядка константа скорости k равна измеряемой величине $1/\tau_A$. Если для процесса, имеющего первый порядок по А, провести ряд экспериментов при различных концентрациях А, его скорость будет меняться, но наблюдаемая с помощью метода ЯМР величина $1/\tau_A$ будет оставаться постоянной. Таким образом, для реакции первого порядка характерно, что при изменении концентрации время жизни остается прежним.

Теперь рассмотрим процесс, имеющий второй порядок по А:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

или

$$-\frac{1}{[A]} \frac{d[A]}{dt} = k[A] = 1/\tau_A \quad (8.11)$$

При изменении концентрации А будет меняться и $1/\tau_A$, причем линейно с $[A]$. Такое поведение характеризует реакцию второго порядка.

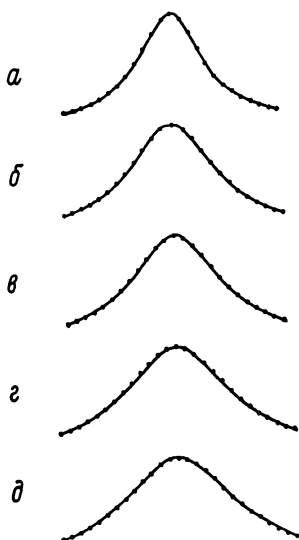


Рис. 8.3. Сравнение экспериментального (сплошная линия) и теоретического (точки) спектров ЯМР метильной группы при $T = -44^\circ \text{C}$.

Концентрация $\text{Co}(\text{2-pic})_2\text{Cl}_2$ во всех растворах равна 0,09 М, а избыточная концентрация 2-пиколина составляет: а — 3,54 М; б — 2,64 М; в — 2,40 М; г — 2,11 М; д — 1,85 М. [Данные из работы Zumdahl S.S., Drago R.S., J. Am. Chem. Soc., 89, 4319 (1967).]

Рассмотрим теперь реакцию, имеющую первые порядки по А и по В:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$$

В этом случае нужно решить, линию какой частицы следует использовать для измерений. Если мы исследуем сигнал А, тогда необходимо взять уравнение

$$-\frac{1}{[A]} \frac{d[A]}{dt} = k[B] = 1/\tau_A \quad (8.12)$$

Теперь если в серии экспериментов меняется концентрация А, то $1/\tau_A$ остается постоянной. но если меняется концентрация В, то $1/\tau_A$ меняется прямо пропорционально $[B]$. При изучении сигнала В получится противоположный результат.

Обмен свободного пиколина с четырехкоординационным комплексом $\text{Co}(\text{2-pic})_2\text{Cl}_2$ (см. рис. 8.3) изучали в дейтерированном ацетоне [2] как функцию концентрации 2-пиколина. Время жизни пиколина у металла τ_M не зависело от концентрации $\text{Co}(\text{2-pic})_2\text{Cl}_2$, но линейно изменялось с концентрацией свободного лиганда. График зависимости $1/\tau_M$ от концентрации 2-пиколина проходит через начало координат. Из этих результатов следует, что реакция имеет общий второй порядок: первый по 2-пиколину и первый по $\text{Co}(\text{2-pic})_2\text{Cl}_2$. Активационные параметры, рассчитанные в этой статье с помощью анализа полной формы линии [2], были сопоставлены с величинами, рассчитанными из уравнения для ширины линии. В последнем случае ошибка в τ составляла 5—15%.

8.3. НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ ЯМР В КИНЕТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Реакции обмена лигандов изучены на примере многих комплексов переходных металлов. Часто одни и те же соединения служат и растворителем, и лигандом, что не позволяет определить порядок реакции по лиганду, поскольку нельзя менять его концентрацию. Более того, в таких условиях термодинамика процесса зависит и от изменения концентрации растворителя, и от изменения концентрации лиганда, поскольку одно и то же соединение выполняет две функции. В результате для таких систем не удалось получить много важной информации. Эту проблему можно обойти, если, как для системы, охарактеризованной на рис. 8.3, исследовать комплекс в некоординирующемся растворителе.

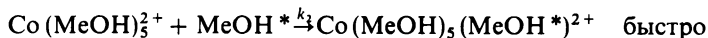
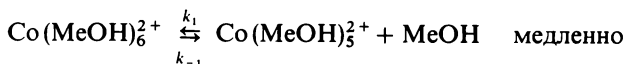
Из результатов исследования [6] кинетики обмена свободного $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PO}$ (L) с лигандом L в CoL_2Cl_2 в CDCl_3 следует, что реакции протекают по двум направлениям, одно из которых характеризуется первым порядком (т.е. зависит только от CoL_2Cl_2), а другое — общим вторым порядком (т.е. первым порядком по CoL_2Cl_2 и первым порядком по L). Поскольку CDCl_3 — некоординирующий растворитель, реакция первого порядка говорит о существовании в качестве промежуточного продукта трехкоординационного комплекса кобальта (II).

Механизмы реакций замещения лиганда в октаэдрических комплексах ионов переходных металлов идентифицировать сложно. Хорошей иллюстрацией возникающих при этом трудностей является недавнее исследование [7a] обмена CH_3OH с $(\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_6^{2+})(\text{BF}_4^-)_2$. Величина $1/\tau_M$ не зависит от концентраций комплекса металла или метанола, что подтверждает справедливость кинетического уравнения

$$\text{скорость} = nk[\text{комплекс}]$$

где n — координационное число обменивающегося лиганда. Рассмотрим следующие механизмы [7a], которые согласуются с этим кинетическим уравнением:

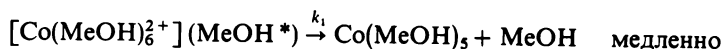
Механизм 1: S_N1 (предельный) или D-тип



кинетическое уравнение для него имеет вид

$$\text{скорость} = k_1 [\text{Co}(\text{MeOH})_6^{2+}]$$

Механизм 2: S_N1P или I_d



кинетическое уравнение для него имеет вид

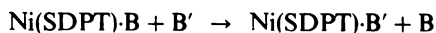
$$\text{скорость} = \frac{k_1 K_{OS} [\text{Co}]_T [\text{MeOH}]}{K_{OS} [\text{MeOH}] + 1}$$

где

$$[\text{Co}]_T = [\text{Co}(\text{MeOH})_6^{2+}] + [\text{Co}(\text{MeOH})_6^{2+}](\text{MeOH}^*)$$

Во втором механизме K_{OS} представляет собой константу образования внешнего комплекса. Если $K_{OS} [\text{CH}_3\text{OH}] \gg 1$, кинетическое уравнение для механизма 2 сводится к виду, идентичному уравнению для механизма 1, и их различить нельзя. Если концентрацию MeOH можно уменьшить до небольшой величины, тогда $1 \gg K_{OS} [\text{CH}_3\text{OH}]$, и должен наблюдаться процесс второго порядка, что позволяет различить механизмы 1 и 2. Если K_{OS} близка к 1, изменение $[\text{CH}_3\text{OH}]$ от 3 до 8 М должно приводить к увеличению константы скорости лишь на 10%, и ошибка эксперимента вряд ли позволит зафиксировать такое изменение скорости. При больших значениях K_{OS} константа скорости должна меняться на еще меньшую величину. При более низких концентрациях CH_3OH происходит нежелательная диссоциация части метанола из комплекса, сопровождающаяся координацией аниона. Эти проблемы рассматриваются здесь, поскольку они часто встречаются при изучении систем такого типа методом ЯМР. Для того чтобы надежно различить указанные типы механизмов, необходимо исследовать системы, в которых концентрацию свободного лиганда $[\text{L}]$ можно настолько снизить, чтобы $1 \gg K_{OS} [\text{L}]$.

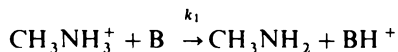
При изучении [76] кинетических параметров, полученных методом ЯМР, с помощью матрицы плотности и термодинамики образования аддуктов было показано, что реакция



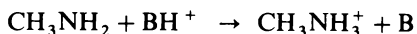
(где SDPT — пентадентатный лиганд с двумя отрицательно заряженными центрами, В и В' — 4-метилпиридин) протекает по чисто диссоциативному механизму с образованием пятикоординационного промежуточного продукта NiSDPT. При сравнении результатов, полученных при использовании в качестве растворителей толуола и CH_2Cl_2 , удалось установить, какую роль в реакции играет последний растворитель.

В спектре N,N-диметилацетамида $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ при комнатной температуре имеются три полосы, две из которых соответствуют различным окружениям двух метильных групп, связанных с азотом (одна в *цис*-, а другая в *транс*-положении относительно атома кислорода). Связь С — N имеет кратный характер и создает значительный барьер вращению вокруг нее. Вследствие существования этого барьера и наблюдается магнитная неэквивалентность двух метильных групп, связанных с атомом азота. С ростом температуры скорость вращения вокруг связи С — N увеличивается, и N-метильные сигналы сливаются, что дает ряд спектров, аналогичных изображенным на рис. 8.1. Время жизни отдельной конфигурации можно определить как функцию температуры и рассчитать энергию активации для вращения [8]. Аналогичным образом исследованы другие амиды [9] и нитрозамины [10]. Для некоторых из этих систем квадрупольное ядро ^{14}N дает зависящий от температуры вклад в ширину линии, что приводит к ошибкам в получаемых параметрах. Среди многих других констант определены константы скорости инверсии замещенных 1,2-дитианов и 1,2-диоксанов [11].

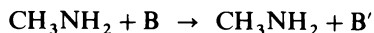
Методом ЯМР изучен механизм протонного обмена в растворах метиламмонийхлорида [12] в воде как функция pH. В кислых растворах ($\text{pH} = 1,0$) спектры ЯМР этих растворов состоят из квадруплета метильной группы (расщепленной тремя протонами аммония), узкой линии протонов воды и трех широких полос протонов аммония. Последний триплет возникает в результате расщепления на атоме азота. Тонкая структура линий протонов аммониевой группы, которую следовало бы ожидать за счет их взаимодействия с метильной группой, отсутствует. Частичная квадрупольная релаксация под действием квадрупольного азота приводит к тому, что эти полосы становятся более широкими, чем $^3\text{J}_{\text{N}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)}$. С ростом pH начинают протекать реакции быстрого протонного обмена, и линии $-\text{CH}_3$, H_2O и $-\text{NH}_3^+$ уширяются. Наконец, при pH около 5 остаются только две полосы без тонкой структуры: одна из них обусловлена протонами метильной группы, а другая, широкая линия, суммирует вклады химических сдвигов всех других протонов. По достижении pH 8 широкая полоса снова сужается. Из уширения сигнала $-\text{CH}_3$ определяют скорость обмена протонов азота аминогруппы, уширение линии протонов воды — мера времени жизни протонов молекулы воды, а уширение триплета $-\text{NH}_3^+$ — мера времени жизни протонов атома азота аммониевой группы. Анализ данных кинетических исследований дает: 1) кинетическое уравнение и согласующийся с ним механизм обмена



где В — основание, которым может быть H_2O , CH_3NH_2 или OH^- ; 2) долю протолитиза с участием воды; 3) вклад в реакцию обмена со стороны процессов



и



(В' — это В, в котором произошел обмен одного из атомов водорода).

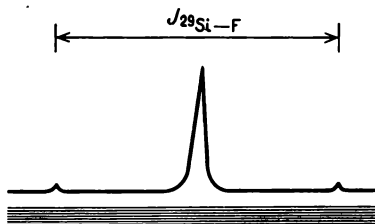
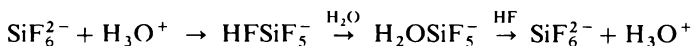


Рис. 8.4. Спектр ЯМР на ядрах фтора SiF_6^{2-} . См. таблицу свойств отдельных ядер (приложение), в которой указано содержание ^{29}Si в природе.

С подробностями можно ознакомиться из очень ценной работы Грюнвальда и сотр. [12]. Скорости протонного обмена в водных растворах, содержащих NH_4^+ , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ и $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$, измеряли и сопоставляли и в других работах [13].

Еще одним примером кинетических исследований с использованием метода ЯМР является работа Мьютертиса и Филлипса [14]. Они обнаружили, что SiF_6^{2-} в водном растворе дает спектр, представленный на рис. 8.4. Основной пик обусловлен присутствием в соединении атомов фтора, соединенных с ^{28}Si ($I=0$), а два маленьких пика — спин-спиновым расщеплением атомов фтора на ^{29}Si ($I=1/2$). Появление сателлитов, соответствующих $J_{\text{Si-F}}$, указывает на то, что константа скорости обмена атомов фтора не должна превышать 10^3 c^{-1} [$\tau' > 1/(v_A - v_B)$]. Обнаружено также, что спектр растворов SiF_6^{2-} , содержащих добавленные ионы F^- , характеризуется двумя отдельными фторными резонансными линиями, которые были приписаны F^- и SiF_6^{2-} . У полосы SiF_6^{2-} есть сателлиты ($J_{\text{Si-F}}$). При подкислении раствора начинается быстрый обмен, сателлиты исчезают, а центральная полоса уширяется. Для объяснения полученных результатов предложена следующая схема реакции:



Спектр ЯМР на ядрах ^{13}C водного раствора CO_2 имеет две полосы [15]: одну от растворенного CO_2 , а другую от H_2CO_3 , HCO_3^- и CO_3^{2-} . Единственная линия для трех последних частиц обусловлена быстрым протонным обменом у ^{13}C . Время жизни для реакции $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$ составляет около 20 с, поэтому и для растворенного CO_2 наблюдается отдельная полоса.

8.4. ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ, ИЗУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ЯМР

Представляет интерес спектр ЯМР $B_3H_8^-$, поскольку в нем проявляются эффекты внутримолекулярного обмена. На рис. 8.5 представлены структура $B_3H_8^-$ и возможный механизм внутримолекулярного обмена водорода [16—18]. Спектр ЯМР на ядрах ^{11}B представляет собой нонет, возникающий в результате расщепления линий трех эквивалентных атомов бора на восьми эквивалентных протонах. Процесс, изображенный на рис. 8.5, протекает очень быстро и делает эквивалентными три атома бора и восемь атомов водорода в спектре ЯМР.

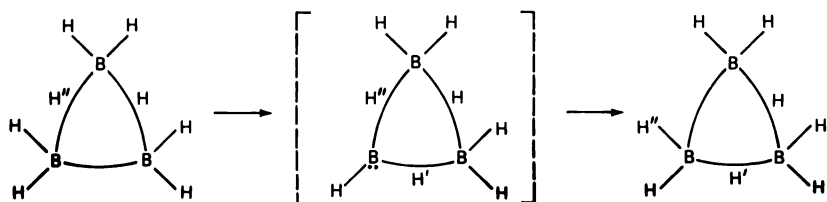


Рис. 8.5. Структура $B_3H_8^-$ и предполагаемый промежуточный продукт реакции внутримолекулярного обмена.

В этом случае восемь атомов водорода остаются связанными с атомами бора той же молекулы в течение всего кинетического процесса, и расщепление не исчезает. При быстром межмолекулярном обмене в спектре должна присутствовать единственная линия бора, если все протоны стали магнитно эквивалентными.

Тот же самый наблюдаемый спектр можно объяснить и по-другому, если вместо обмена привлечь виртуальное взаимодействие. Виртуальное взаимодействие восьми протонов должно давать наблюдаемый нонет в спектре ЯМР на ядрах ^{11}B . В спектрах других гидридов бора сильного взаимодействия с бором не обнаружено.

Много данных о механизме обменных процессов можно получить из несимметричного слияния линий в спектре ЯМР. Этот способ иллюстрирует [19] температурная зависимость спектра ЯМР соединения $(\pi-C_5H_5)Fe(Co)_2C_5H_5$ (рис. 8.6,б), структура которого показана на рис. 8.6,а. Резонанс π -связанного цикlopentадиена при всех температурах дает в спектре одну узкую полосу при $\tau = 5,6$, поскольку быстрое вращение цикла приводит к эквивалентности всех пяти протонов. Оставшиеся полосы в спектре обусловлены протонами σ -связанного цикlopentадиена. При $-100^\circ C$ наблюдаются три группы резонансных линий приблизительно при 3,7, 4,0 и 6,5 τ , относительные интенсивности которых составляют 2:2:1. Полоса в сильном поле ($\tau = 6,5$) отнесена к H_1 . Протоны H_2 и H_5 , а также протоны H_3 и H_4 эквивалентны. Химические сдвиги этих двух групп линий лишь в незначительной степени отличаются от

величины их константы спин-спинового взаимодействия, что, как показано в следующем разделе, приводит к сложному спектру второго порядка, который содержит часто больше полос, чем это предсказывает анализ химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия.

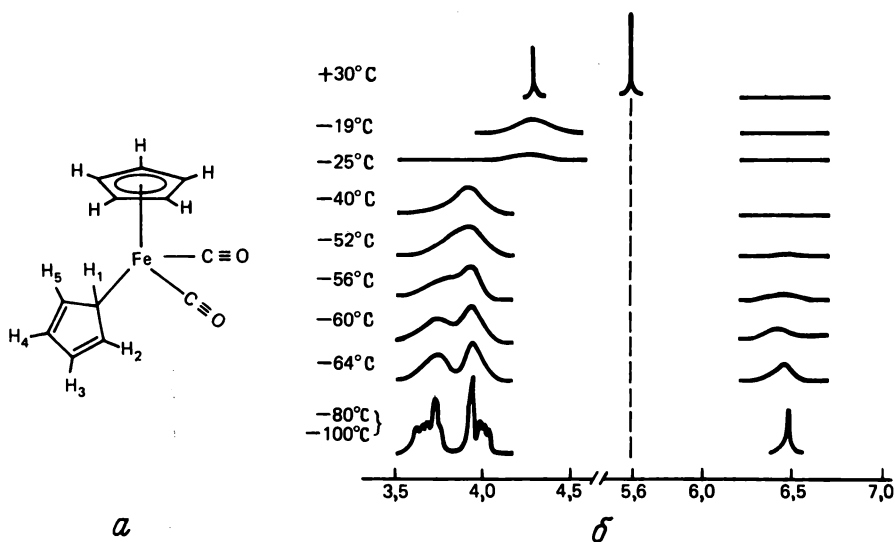


Рис. 8.6. Спектры протонного магнитного резонанса $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$ в CS_2 при различных температурах. Штриховая линия изображает положение сигнала протонов $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ при каждой температуре. Интенсивность спектра при $+30^\circ\text{C}$ уменьшена в десять раз по сравнению с интенсивностью при других температурах. [Рисунок 8.6,6 перепечатан с разрешения из работы Bennett M. J., Jr. et al., J. Am. Chem. Soc., 88, 4371 (1966). Copyright by the American Chemical Society.]

Полосы при $\sim 3,7$ и $\sim 4,0$ обусловлены протонами 2, 3, 4 и 5. Протон H_1 вызывает незначительное расщепление; в пределе, когда ${}^3J_{\text{H}_1-\text{H}_{2,5}}$ равна ${}^4J_{\text{H}_1-\text{H}_{3,4}}$, два сигнала при 3,7 и 4,0 будут зеркальными отражениями один другого. Однако, поскольку ожидается, что ${}^3J_{\text{H}_1-\text{H}_{2,5}}$ превышает ${}^4J_{\text{H}_1-\text{H}_{3,4}}$, следует предполагать существование дополнительной тонкой структуры полос, отнесенных к поглощению H_2 и H_5 . Если ${}^3J_{\text{H}_1-\text{H}_{2,5}}$ мала, дополнительную тонкую структуру разрешить нельзя, но она может проявиться в уширении линий. Из этих соображений мультиплет с более широким сигналом в слабом поле ($\tau \approx 3,7$) приписывают протонам 2 и 5. Поскольку они эквивалентны, мы обозначим их буквой А, а пару протонов 3 и 4 — буквой В. С повышением температуры линии А сливаются быстрее, чем линии В. При -25°C они уширяются и сливаются полностью. При $+30^\circ\text{C}$ наблюдается узкая полоса, соответствующая средневзвешенному сигналу протонов трех типов.

Для объяснения подобного изменчивого* поведения можно выдвигнуть несколько механизмов. Несимметричное слияние линий исключает бимолекулярный процесс (диссоциативный или обменный по природе). Исключается и диссоциативный процесс первого порядка, поскольку экспериментально измеренная энтальпия активации мала. При низком значении энтальпии активации предполагается существование в переходном состоянии некоторого взаимодействия между π -орбиталями цикла и металлом. Три структуры на рис. 8.7, рассматриваемые как возможные переходные состояния или промежуточные продукты, относят

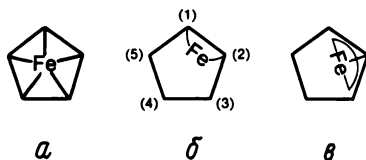
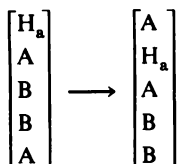


Рис. 8.7. Диаграммы, иллюстрирующие возможные внутримолекулярные пути, приводящие к эквивалентности в спектре ЯМР протонов σ -C₅H₅ при комнатной температуре. [Перепечатано с разрешения из работы Bennett M. J., Jr. et al., J. Am. Chem. Soc., **88**, 4371 (1966). Copyright by the American Chemical Society.]

к механизмам π -ср (A), π -олефина (B) и π -аллила (C). Для описания последних двух механизмов применяют также термины 1,2-сдвиг и 1,3-сдвиг соответственно.

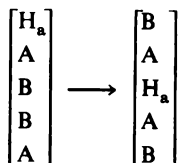
Механизм, включающий образование (A), можно исключить, поскольку он должен приводить к симметричному слиянию линий в спектре. Механизмы, включающие образование (B) и (C), могут приводить к несимметричному слиянию, что следует из изменения меток на рис. 8.7,б, при 1,2-сдвиге. 1,2-Сдвиг можно описать следующим образом:



Анализ показывает, что все A заменяются протонами другого вида, но из протонов B превращению подвергается только половина, поэтому линии A должны сливаться быстрее.

* Английскому fluxional трудно найти подходящий русский термин. Иногда его переводят как потоковый или текущий, что соответствует словарному значению. Как мне кажется, термин «изменчивый» здесь наиболее уместен.—Прим. перев.

С другой стороны, 1,3-сдвиг описывается следующим образом:



Согласно этому механизму, линии В должны сливаться быстрее. Таким образом, в той степени, в какой справедливо исходное отнесение линий А и В, можно считать установленным реализацию 1,2-сдвига. Промежуточный продукт или переходное состояние в 1,2-сдвиге можно рассматривать как структуру, в которой π -электронная плотность цикла размещена на двухцентровой π -связи, координированной с атомом железа, тогда как три другие атома углерода характеризуются распределением электронной плотности, как в аллильном анионе.

Несмотря на дальнейшие *интенсивные* исследования подобных процессов, Коттону и его студентам не удалось вывести из своей работы никаких основополагающих закономерностей, кроме того, они не смогли показать, что их выводы каким-либо образом связаны с химической реакционной способностью. Некоторые исследователи спрашивали себя, а изредка и высказывались публично, не слишком ли эти развернувшиеся исследования открытия Пайпера и Уилкинсона отдадут донкихотством, чтобы они имели ценность. Невозможно представить себе, чтобы в настоящее время имел практический смысл рыцарский турнир с ветряными мельницами, однако только время скажет об этом наверняка. В предыдущем абзаце мы не стремились создать впечатление, что различные группы исследователей не внесли заметного вклада в развитие этой области. Удалось обнаружить многие изменчивые системы, сведения о которых суммированы в работе [20]. Сообщалось и о методе анализа полной формы линии таких систем [21]. Уравнения для формы линии сигналов различных протонов записывают в матричной форме, т. е. τ , T_2 и т. д. записывают в виде матриц. Матрицы умножают на матрицу обмена, которую составляют таким образом, чтобы показать, как происходит перестановка протонов в обменной реакции. Эту операцию можно продемонстрировать для 1,2-сдвига, используя систему нумерации, принятую на рис. 8.7.б. Записывают матрицу пронумерованных протонов, в которой строки указывают, как обменивается данный протон при 1,2-сдвиге. Например, в строке 1 число -1 указывает на то, что данный протон уходит от центра 1; $+1/2$ в столбцах 2 и 5 указывает на то, что вероятность нахождения протонов у любого из этих центров составляет 50%. Подобным же образом можно интерпретировать и другие строки матрицы:

$$\begin{array}{c|ccccc}
 & H_1 & H_2 & H_3 & H_4 & H_5 \\
 \hline
 H_1 & -1 & \frac{1}{2} & 0 & 0 & \frac{1}{2} \\
 H_2 & \frac{1}{2} & -1 & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\
 H_3 & 0 & \frac{1}{2} & -1 & \frac{1}{2} & 0 \\
 H_4 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & -1 & \frac{1}{2} \\
 H_5 & \frac{1}{2} & 0 & 0 & \frac{1}{2} & -1
 \end{array}$$

Много внимания уделялось исследованию методом ЯМР внутримолекулярных перегруппировок тригонально-бипирамидальных и октаэдрических комплексов. В 1951 г. Гутовский и Хоффман [22] сообщили о том, что спектр ЯМР на ядрах ^{19}F PF_5 представляет собой дублет, хотя из результатов исследования дифракции электронов можно сделать вывод о тригонально-бипирамидальной структуре этой молекулы. Ввиду существования взаимодействия $\text{P} - \text{F}$ необходим межмолекулярный процесс, приводящий в равновесие все атомы фтора. С тех пор было обнаружено, что подобным образом ведут себя многие другие системы, например $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (^{13}C -ЯМР), $\text{CF}_3\text{Co}(\text{CO})_3\text{PF}_3$, некоторые соединения $\text{HM}(\text{PF}_3)_4$ и $\text{Hf}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$. Было сделано несколько попыток [23, 24] систематизировать все физически различные виды внутримолекулярных движений для взаимопревращающихся групп в тригональной бипирамиде, но эта задача оказалась сложной, поскольку необходимо было убедиться, что кажущиеся различными направленными реакции отличаются и физически. С подробностями читатель может ознакомиться в работах [23] и [24].

Мы вкратце рассмотрим изменчивое поведение $\text{CH}_3\text{Ir}(\text{COD})[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$, для того чтобы показать, какую информацию о механизме можно получить из исследований изменчивости [25, 26]. Статическая структура этой молекулы при низкой температуре показана на рис. 8.8,а. При -3°C линии относят так, как это показано на рис. 8.8,в. Две метильные группы в каждой диметилфенилфосфиновой группировке неэквивалентны (диастереотопны). Если бы лиганды при фосфоре меняли свое положение, они стали бы эквивалентными. Винильные протоны H_1 и H_2 также неэквивалентны. Линии протонов фенильной группы не показаны. По мере повышения температуры сигнал винильных протонов сливается в синглет, но на положение линий $\text{P} - \text{CH}_3$ температура не влияет вплоть до 67°C .

На рис. 8.9 показаны механизмы реакции, по которым могли бы обмениваться группы в аксиальном и экваториальном положениях тригональной пирамиды. На схеме 8.9,а изображено вращение диена вокруг оси псевдодвотрогого порядка, проходящей через атом металла и точку, лежащую посередине между двумя двойными связями. Промежуточным

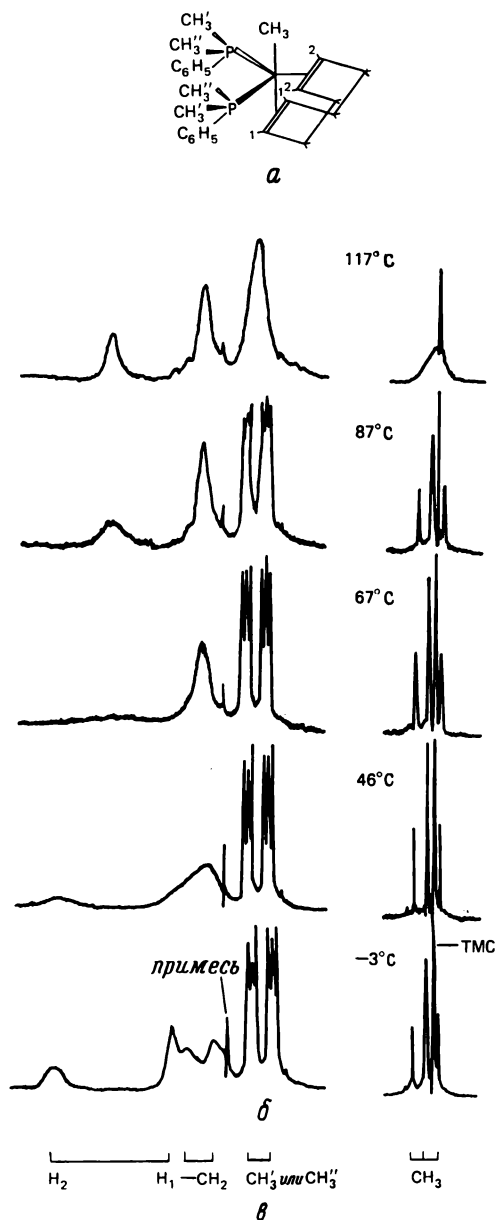


Рис. 8.8. Структура (а), температурная зависимость протонного спектра ЯМР (б) и отнесение линий низкотемпературного спектра $\text{CH}_3\text{Ir}(\text{COD})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2]_2$ (в). Растворитель — хлорбензол; примесь попадает в вещество из ацетона после перекристаллизации. [Перепечатано с разрешения из работы *Shapley J. R., Osborn J. A., Accts. Chem. Res.*, 6, 305 (1973). Copyright by the American Chemical Society.]

продуктом или переходным состоянием является искаженная тетрагональная пирамида под номером I.

В схемах б и в происходит трехцентровый обмен. На схеме б один аксиальный и два экваториальных лиганда обмениваются друг с другом путем вращения вокруг оси псевдотретьего порядка, проведенную от

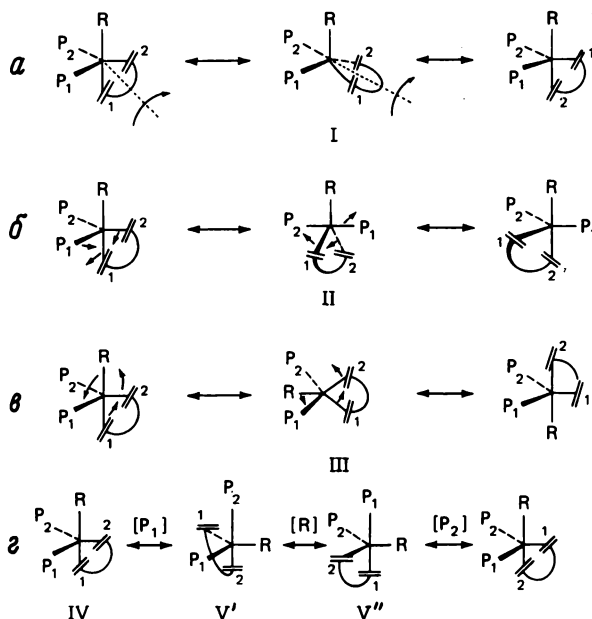


Рис. 8.9. Механизмы, объясняющие установление аксиально-экваториального равновесия винильных протонов COD в комплексах $\text{RIr}(\text{COD})\text{P}_2$, где $\text{R} = \text{CH}_3$. [Перепечатано с разрешения из работы *Shapley J. R., Osborn J. A., Accts. Chem. Res.*, 6, 305 (1973). Copyright by the American Chemical Society.]

атома металла до центра грани тригональной бипирамиды, ограничиваемой двойной связью 1, двойной связью 2 и P_1 , что приводит к переходному состоянию под номером II. Для описания процесса, изображенного на схеме в, поместим группу R в центр грани тетраэдра, образованного P_1 , P_2 , двойной связью 1 и двойной связью 2. Группа R движется тогда через ребро к центру грани, образованной P_1 , P_2 и двойной связью 1. Получающаяся при этом структура характеризуется взаимным обменом двух двойных связей. Механизм г характеризуется образованием двух промежуточных продуктов, имеющих структуры тригональной бипирамиды V' и V'' , каждая из которых образуется за счет обмена четырех лигандов. Каждое превращение происходит по так называемому механизму Берри: раскрывается угол между двумя экваториальными группами и две аксиальные группы движутся одновременно в направлении, в котором происходит увеличение экваториального

угла, с образованием искаженной тетрагональной пирамиды. Движение в этом направлении продолжается до тех пор, пока две аксиальные связи не станут экваториальными, а две экваториальные связи — аксиальными. Структуры V' и V'' являются энантиомерами, поэтому следует ожидать их легкого взаимного превращения. Направления, в которых экваториальные центры диена разворачиваются веером, исключены как невыгодные с энергетической точки зрения, поскольку этот лиганд предпочитает геометрическую структуру с углом 90° .

Изучение схем рис. 8.9 показывает, что механизмы *б* и *в* включают обмен двумя фосфорсодержащими лигандами, а механизмы *а* и *г* не включают его. Таким образом, только последние направления согласуются с наблюдаемыми спектральными изменениями. Методом ЯМР различить направления *а* и *г* нельзя. По этому вопросу существует обширная литература; знакомство с ней, а также рассмотренный здесь пример дают представление о том, какая в этом случае доступна информация. Более подробно читатель может ознакомиться с исследованиями изменчивых структур в работах [25] и [26]. Опубликованы работы, посвященные исследованию изменчивого поведения шестикординатных комплексов [27 — 29].

СПЕКТРЫ ВТОРОГО ПОРЯДКА

8.5. ВВЕДЕНИЕ

В настоящем разделе мы подробно рассмотрим причины усложнения спектров ЯМР, когда разность в химических сдвигах неэквивалентных протонов становится равной их константе взаимодействия. Хотя мы будем иметь дело только с протонами, данный подход пригоден для любых ядер со спином $1/2$. Сначала кратко повторим содержание тех частей предыдущей главы, которые посвящены квантовомеханическому описанию эксперимента ЯМР. Энергия голого протона в магнитном поле выражается формулой

$$E = -g_N \beta_N H_0 m_I,$$

а энергия протона A , окруженного электронной плотностью спаренного электрона, — формулой

$$E = -g_N \beta_N H_0 (1 - \sigma_A) m_I$$

Поэтому частоту перехода ν можно определить из формулы

$$\nu = \nu_0 (1 - \sigma_A) |\Delta m_I| \quad (8.13)$$

где ν_0 — резонансная частота голого протона. Константа экранирования σ_A объясняет различие в химических сдвигах атомов водорода, находящихся в различном окружении.

Рассмотрим далее молекулу с двумя неэквивалентными протонами, спины которых взаимодействуют. Сосредоточим внимание только на

протонах, пренебрегая оставшейся частью молекулы. Если разность химических сдвигов этих протонов велика по сравнению с их J , обозначим такую систему АХ. Энергия системы из X_j протонов, разности между химическими сдвигами которых значительно превышают J , дается уравнением

$$E = -h \sum_j \nu_0 (1 - \sigma_j) m_j + h \sum_{j < k} J_{jk} m_j m_k \quad (8.14)$$

Первая сумма в правой части уравнения относится к различным химическим сдвигам каждого из j ядер различных типов в молекуле. Суммирование во втором члене проводится только для тех ядер, для которых $j < k$ с тем, чтобы каждая пара рассматривалась только один раз. Записывая уравнение (8.14), мы предполагаем, что J изотропна. Смысл уравнения (8.14) продемонстрирован на рис. 8.10, где показаны энергии различных ядерных конфигураций системы АХ в магнитном поле для случая, когда J_{AX} равна нулю или имеет конечное значение.

На рис. 8.10, а, где $J_{AX} = 0$, показаны энергетические уровни ядерных конфигураций $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ и $\beta\beta$. Ядерное спиновое состояние А перечислено первым, затем следует спиновое состояние ядра Х. Энергия $\alpha\alpha$ есть сумма $-h[\nu_0(1 - \sigma_A)(1/2) + \nu_0(1 - \sigma_X)(1/2)] = [-1 + (1/2)(\sigma_A + \sigma_X)]h\nu_0$. Энергии других уровней рассчитывают аналогичным образом путем подстановки соответствующих значений m_l . Сплошные стрелки указывают переходы для ядер типа А. Одна стрелка соответствует ядрам А, связанным с ядрами Х, имеющими спин α , а другая — таким же ядрам со спином β . Правилom отбора является $\Delta m_l = 1$, поэтому ядерные спины А и Х не могут меняться одновременно. Штриховые стрелки отмечают переходы ядра Х. Обращаясь к уравнению (8.14) и рис. 8.10, мы видим, что разность энергий уровней $\alpha\alpha$ и $\beta\alpha$ ($\nu_0 - \sigma_X \nu_0$) равна разности

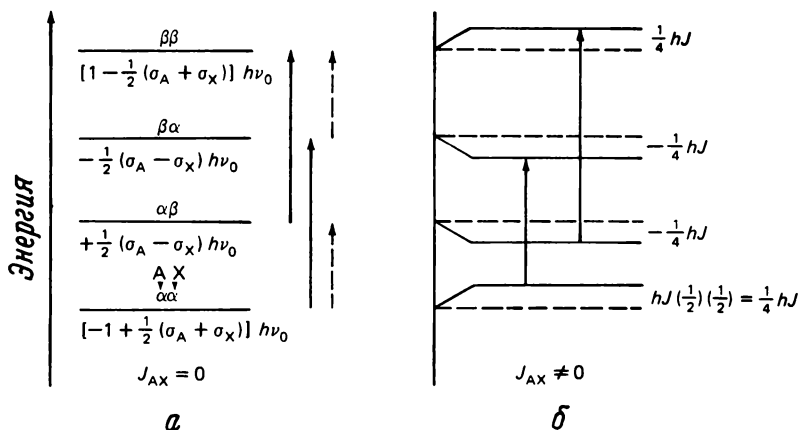


Рис. 8.10. Энергии системы АХ в магнитном поле [$I(A) = 1/2$, $I(X) = 1/2$].
 $a - J_{AX} = 0$. Волновая функция записана над энергетическим уровнем, а энергия — под уровнем; $b - J_{AX} \neq 0$; изменение энергии относительно штриховых линий, которые обозначают энергию при $J_{AX} = 0$, указаны справа членом с J .

энергий уровней $\alpha\beta$ и $\beta\beta$, т.е. два перехода ядра А вырождены. Таким образом, в отсутствие спин-спинового взаимодействия для А будет наблюдаться единственная линия. По той же самой причине следует ожидать одной полосы и для Х.

Если J_{AX} имеет конечную величину, которая значительно ниже разности химических сдвигов А и Х, члены $J_{jk}m_jm_k$ изменяют энергии уровней, показанных на рис. 8.10,а, так, что возникает диаграмма, изображенная на рис. 8.10,б. Поскольку энергия $\alpha\alpha$ повышается на $(1/4)Jh$, а энергия $\beta\alpha$ понижается на эту же величину, частота перехода $\alpha\alpha \rightarrow \beta\alpha$ будет на $J/2$ ниже, чем частота перехода при $J_{AX} = 0$. В то же время

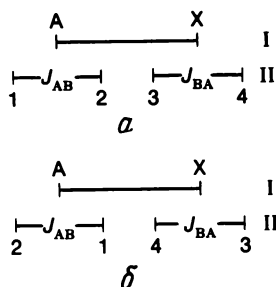


Рис. 8.11. Влияние знака J_{AX} на расщепление сигналов системы А — Х. Здесь цифра 1 обозначает переход $\alpha\alpha \rightarrow \beta\alpha$, а цифра 2 — переход $\alpha\beta \rightarrow \beta\beta$.

частота перехода $\alpha\beta \rightarrow \beta\beta$ на $J/2$ выше, чем частота перехода с $J_{AX} = 0$. Таким образом, расстояние между двумя линиями в случае, когда $J_{AX} \neq 0$, равно J .

Константы спин-спинового взаимодействия могут быть и положительными, и отрицательными. Выше предполагалось, что J положительна. Если взять отрицательное значение J , энергия уровня $\alpha\alpha$ должна снижаться, а энергия уровня $\beta\alpha$ повышаться. Поэтому частота перехода $\alpha\alpha \rightarrow \beta\alpha$ должна повыситься на $J/2$ по сравнению с тем случаем, когда $J_{AX} = 0$, в то время как частота другого перехода должна быть ниже на $J/2$. (Большая частота соответствует более слабому полю.) Спектр при этом меняться не должен, поэтому определить знак J , как это показано на рис. 8.11, нельзя. На рис. 8.11,а линия I изображает разность химических сдвигов между А и Х, а линия II — спин-спиновое расщепление А под влиянием Х, когда J_{AX} положительна. Если J_{AX} отрицательна, получится диаграмма, изображенная на рис. 8.11,б. Очевидно, что различить эти возможности, изучая спектр ЯМР, полученный в обычном эксперименте, нельзя.

8.6. ПОЛНОЕ КВАНТОМЕХАНИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ РАСЩЕПЛЕНИЯ

Уравнение (8.14) представляет собой так называемое решение первого порядка задачи химический сдвиг — константа взаимодействия. Оно пригодно только в том случае, когда разность химических сдвигов Δ двух ядер велика по сравнению с их константой взаимодействия J .

Теперь мы рассмотрим более общую задачу для системы, у которой Δ и J имеют сопоставимые величины. Для описания такой системы используют обозначения АВ, где $I(A) = 1/2$ и $I(B) = 1/2$. Для получения энергий системы воспользуемся уравнением

$$\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau = \frac{E}{h} \int \psi^* \psi d\tau$$

Так как E/h — частота, то гамильтониан можно записать в единицах частоты

$$\hat{H} = -\nu_0(1 - \sigma_A)\hat{I}_{ZA} - \nu_0(1 - \sigma_B)\hat{I}_{ZB} + J_{AB}\hat{I}_A \cdot \hat{I}_B \quad (8.15)$$

Нашим базисом будут ядерные спин-функции $\varphi_1 = |\alpha\alpha\rangle$, $\varphi_2 = |\alpha\beta\rangle$, $\varphi_3 = |\beta\alpha\rangle$ и $\varphi_4 = |\beta\beta\rangle$. Для того чтобы получить четыре значения энергии, нам необходимо решить секулярный детерминант:

$$\begin{vmatrix} |\alpha\alpha\rangle & |\alpha\beta\rangle & |\beta\alpha\rangle & |\beta\beta\rangle \\ \langle\alpha\alpha|\hat{H}|\alpha\alpha\rangle - \frac{E}{h} & \langle\alpha\alpha|\hat{H}|\alpha\beta\rangle & \langle\alpha\alpha|\hat{H}|\beta\alpha\rangle & \langle\alpha\alpha|\hat{H}|\beta\beta\rangle \\ \langle\alpha\beta|\hat{H}|\alpha\alpha\rangle & \langle\alpha\beta|\hat{H}|\alpha\beta\rangle - \frac{E}{h} & \langle\alpha\beta|\hat{H}|\beta\alpha\rangle & \langle\alpha\beta|\hat{H}|\beta\beta\rangle \\ \langle\beta\alpha|\hat{H}|\alpha\alpha\rangle & \langle\beta\alpha|\hat{H}|\alpha\beta\rangle & \langle\beta\alpha|\hat{H}|\beta\alpha\rangle - \frac{E}{h} & \langle\beta\alpha|\hat{H}|\beta\beta\rangle \\ \langle\beta\beta|\hat{H}|\alpha\alpha\rangle & \langle\beta\beta|\hat{H}|\alpha\beta\rangle & \langle\beta\beta|\hat{H}|\beta\alpha\rangle & \langle\beta\beta|\hat{H}|\beta\beta\rangle - \frac{E}{h} \end{vmatrix} = 0$$

На его диагонали появляется член $-E/h$, поскольку только диагональные члены $[-(E/h)\langle\varphi_n|\varphi_n\rangle]$ отличны от нуля, например

$$-(E/h)\langle\alpha\alpha|\alpha\alpha\rangle = -E/h$$

в то время как

$$-(E/h)\langle\alpha\beta|\alpha\alpha\rangle = 0$$

Для расчета матричных элементов необходимо знать, как работает оператор $\hat{I}_A \cdot \hat{I}_B$. Эта задача упрощается путем введения так называемых операторов сдвига*. У нас будет возможность использовать эти операторы для решения других задач. Вспомним, что

$$\hat{I}^2 = \hat{I}_X^2 + \hat{I}_Y^2 + \hat{I}_Z^2$$

но что одновременно мы можем определить только \hat{I}^2 и одну компоненту. Операторы сдвига \hat{I}_+ и \hat{I}_- определяются через линейные комбинации \hat{I}_X и \hat{I}_Y как

$$\hat{I}_+ = \hat{I}_X + i\hat{I}_Y \quad (8.16)$$

$$\hat{I}_- = \hat{I}_X - i\hat{I}_Y \quad (8.17)$$

* Другое название операторов сдвига — операторы повышения и понижения. — Прим. перев.

Свойством этих операторов является то, что при действии на волновую функцию $|I, m_I\rangle$ (т.е. функцию, определенную через квантовые числа I и m_I) получаются следующие результаты:

$$\hat{I}_+|I, m_I\rangle = [I(I+1) - m_I(m_I+1)]^{1/2}|I, m_I+1\rangle$$

$$\hat{I}_-|I, m_I\rangle = [I(I+1) - m_I(m_I-1)]^{1/2}|I, m_I-1\rangle$$

Затем мы находим, что эти операторы действуют на $|\alpha\rangle$ и $|\beta\rangle$ таким образом:

$$\hat{I}_+|\alpha\rangle = 0 \text{ (мы не можем повысить спин } +1/2 \text{ на единицу, когда } I=1/2)$$

$$\hat{I}_-|\alpha\rangle = |\beta\rangle$$

$$\hat{I}_+|\beta\rangle = |\alpha\rangle$$

$$\hat{I}_-|\beta\rangle = 0 \text{ (мы не можем понизить спин } -1/2 \text{ на единицу, когда } I=1/2)$$

Оператор $\hat{I}_A \cdot \hat{I}_B$ для двухспиновой системы АВ определяется как

$$\hat{I}_A \cdot \hat{I}_B = \hat{I}_{ZA} \cdot \hat{I}_{ZB} + \hat{I}_{XA} \cdot \hat{I}_{XB} + \hat{I}_{YA} \cdot \hat{I}_{YB} = \hat{I}_{ZA} \cdot \hat{I}_{ZB} + (1/2)(\hat{I}_{+A} \hat{I}_{-B} + \hat{I}_{-A} \hat{I}_{+B}) \quad (8.18)$$

Уравнение (8.18), выраженное через операторы сдвига, можно вывести путем решения уравнений (8.16) и (8.17) для \hat{I}_X и \hat{I}_Y и подстановки результатов в уравнение для $\hat{I}_A \cdot \hat{I}_B$ в виде компонент X , Y и Z . При действии оператором $\hat{I}_A \cdot \hat{I}_B$ в виде компонент на базис $\alpha\alpha$ и т.д. спин-оператор \hat{I}_A действует только на ядро А (спиновая функция для которого записана первой), а оператор \hat{I}_B — только на ядро В (спиновая функция которого записана второй). Поэтому

$$\hat{I}_{ZA}|\alpha\beta\rangle = (1/2)|\alpha\beta\rangle$$

в то время как

$$\hat{I}_{ZB}|\alpha\beta\rangle = -(1/2)|\alpha\beta\rangle$$

Гамильтониан для взаимодействующей системы АВ [уравнение (8.15)] приобретает вид уравнения (8.19), если его выразить через операторы сдвига

$$\begin{aligned} \hat{H}_{AB} = & -v_0(1 - \sigma_A)\hat{I}_{ZA} - v_0(1 - \sigma_B)\hat{I}_{ZB} + J_{AB}\hat{I}_{ZA} \cdot \hat{I}_{ZB} + \\ & + (1/2)J_{AB}(\hat{I}_{+A}\hat{I}_{-B} + \hat{I}_{-A}\hat{I}_{+B}) \end{aligned} \quad (8.19)$$

Теперь можно вернуться к расчету матричных элементов секулярного детерминанта. Для расчета $\langle\alpha\alpha|\hat{H}|\alpha\alpha\rangle$ необходимо рассчитать влияние \hat{H} на $|\alpha\alpha\rangle$, а результат просто умножить на $\langle\alpha\alpha|$. Таким образом, прежде всего начнем с расчета $\hat{H}|\alpha\alpha\rangle$, $\hat{H}|\alpha\beta\rangle$, $\hat{H}|\beta\alpha\rangle$ и $\hat{H}|\beta\beta\rangle$

$$\hat{H}|\alpha\alpha\rangle = [-v_0(1 - \sigma_A)(1/2) - v_0(1 - \sigma_B)(1/2) + 1/4J]|\alpha\alpha\rangle$$

Член $(1/4)J$ является результатом $\hat{I}_{ZA} \cdot \hat{I}_{ZB}|\alpha\alpha\rangle$, когда и $\hat{I}_{+A}\hat{I}_{-B}|\alpha\alpha\rangle$ и $\hat{I}_{-A}\hat{I}_{+B}|\alpha\alpha\rangle$ равны нулю, поскольку $\hat{I}_{+A}|\alpha\alpha\rangle = 0$ и $\hat{I}_{+B}|\alpha\alpha\rangle = 0$. Пере-

группируя приведенное выше выражение для $\hat{H}|\alpha\alpha\rangle$, мы имеем

$$\hat{H}|\alpha\alpha\rangle = \left[\nu_0 \left(-1 + \frac{1}{2} \sigma_A + \frac{1}{2} \sigma_B \right) + \frac{1}{4} J \right] |\alpha\alpha\rangle$$

$$\begin{aligned} \hat{H}|\alpha\beta\rangle &= \left[-\nu_0(1 - \sigma_A) \frac{1}{2} - \nu_0(1 - \sigma_B) \left(-\frac{1}{2} \right) - \frac{1}{4} J \right] |\alpha\beta\rangle + \frac{1}{2} J [0 + |\beta\alpha\rangle] = \\ &= \left[+\frac{1}{2} \nu_0(\sigma_A - \sigma_B) - \frac{1}{4} J \right] |\alpha\beta\rangle + \frac{1}{2} J |\beta\alpha\rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{H}|\beta\alpha\rangle &= \left[-\nu_0(1 - \sigma_A) \left(-\frac{1}{2} \right) - \nu_0(1 - \sigma_B) \frac{1}{2} - \frac{1}{4} J \right] |\beta\alpha\rangle + \frac{1}{2} J [|\alpha\beta\rangle + 0] = \\ &= \left[-\frac{1}{2} \nu_0(\sigma_A - \sigma_B) - \frac{1}{4} J \right] |\beta\alpha\rangle + \frac{1}{2} J |\alpha\beta\rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{H}|\beta\beta\rangle &= \left[-\nu_0(1 - \sigma_A) \left(-\frac{1}{2} \right) - \nu_0(1 - \sigma_B) \left(-\frac{1}{2} \right) + \frac{1}{4} J \right] |\beta\beta\rangle = \\ &= \left[\nu_0 \left(1 - \frac{1}{2} \sigma_A - \frac{1}{2} \sigma_B \right) + \frac{1}{4} J \right] |\beta\beta\rangle \end{aligned}$$

Рассчитав эти параметры, нетрудно умножить их на $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$ и т.д. и таким образом рассчитать матричные элементы секулярного детерминанта. Например, $\langle \beta\alpha | \hat{H} | \alpha\beta \rangle = 0 + (1/2)J$. Все матричные элементы приведены в табл. 8.1. Результатом действия $\hat{H}|\alpha\alpha\rangle$ снова является $|\alpha\alpha\rangle$, поэтому эта волновая функция есть собственная функция гамильтониана, как и $|\beta\beta\rangle$. Однако $|\beta\alpha\rangle$ и $|\alpha\beta\rangle$ собственными функциями не являются. Поэтому мы находим недиагональные величины $(1/2)J$, связывающие $\alpha\beta$ и $\beta\alpha$. Детерминант блочно диагонализирован, и две частоты выражаются как

$$\frac{E_1}{h} = \nu_0 \left[-1 + \frac{1}{2} \sigma_A + \frac{1}{2} \sigma_B \right] + \frac{J}{4} \quad (8.20)$$

$$\frac{E_4}{h} = \nu_0 \left[1 - \frac{1}{2} \sigma_A - \frac{1}{2} \sigma_B \right] + \frac{J}{4} \quad (8.21)$$

Энергии E_1 и E_2 определяются при решении блока 2×2 . Это решение можно упростить, сделав несколько априорно неочевидных определений. Последнее возможно при некотором опыте решения уравнений, имеющих форму детерминанта. Эти определения позволяют связать полученные результаты с наблюдаемыми спектрами. Сделаем подстановки

$$\left(\frac{1}{2} \right) \nu_0 (\sigma_A - \sigma_B) = \frac{\Delta}{2} = C \cos 2\theta$$

и

$$\frac{J}{2} = C \sin 2\theta$$

Таблица 8.1

Расчет матричных элементов для взаимодействующей системы АВ

	$\alpha\alpha$	$\alpha\beta$	$\beta\alpha$	$\beta\beta$
$\alpha\alpha$	$\nu_0 \left[-1 + \frac{\sigma_A}{2} + \frac{\sigma_B}{2} \right] + \frac{J}{4} - \frac{E}{h}$	0	0	0
$\alpha\beta$	0	$+\frac{1}{2} \nu_0(\sigma_A - \sigma_B) - \frac{J}{4} - \frac{E}{h}$	$\frac{J}{2}$	0
$\beta\alpha$	0	$\frac{J}{2}$	$-\frac{1}{2} \nu_0(\sigma_A - \sigma_B) - \frac{J}{4} - \frac{E}{h}$	0
$\beta\beta$	0	0	0	$\nu_0 \left[1 - \frac{\sigma_A}{2} - \frac{\sigma_B}{2} \right] + \frac{J}{4} - \frac{E}{h}$

где $C = (1/2)(J^2 + \Delta^2)^{1/2}$. Геометрическая связь этих известных параметров показана на рис. 8.12. С их помощью блок 2×2 секулярного детерминанта приобретает вид

$$\begin{vmatrix} -C \cos 2\theta - \frac{1}{2}J - \frac{E}{h} & C \sin 2\theta \\ C \sin \theta & C \cos 2\theta - \frac{1}{4}J - \frac{E}{h} \end{vmatrix} = 0$$

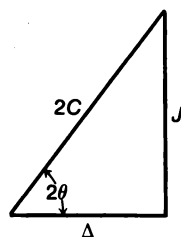
Решениями этого детерминанта являются

$$\frac{E_2}{h} = -\frac{1}{4}J - C \quad (8.22)$$

$$\frac{E_3}{h} = -\frac{1}{4}J + C \quad (8.23)$$

Чтобы получить волновые функции для состояний с энергиями E_2 и E_3 , подставим полученные значения энергии в приведенный выше детерминант. Матрица, соответствующая этому детерминанту (матрица имеет

Рис. 8.12. Геометрическая взаимосвязь Δ , θ , J и C .



ту же самую форму, что и детерминант), умножается на матрицу-столбец (вектор) коэффициентов. Произведение это равно нулю. Раскрытие детерминанта дает два линейно зависимых уравнения, которые можно решить относительно C_1 и C_2 , если удовлетворено требование нормировки. Как правило, это делается для каждого значения энергии. Процедура аналогична применявшейся в гл. 3 при обсуждении теории Хюккеля. Полученные таким образом волновые функции ψ_2 и ψ_3 приведены ниже наряду с ψ_1 и ψ_4 :

$$\psi_1 = |\alpha\alpha\rangle \quad (8.24)$$

$$\psi_2 = \cos \theta |\alpha\beta\rangle - \sin \theta |\beta\alpha\rangle \quad (8.25)$$

$$\psi_3 = \sin \theta |\alpha\beta\rangle + \cos \theta |\beta\alpha\rangle \quad (8.26)$$

$$\psi_4 = |\beta\beta\rangle \quad (8.27)$$

Мы можем суммировать полученные результаты, построив для системы АВ (рис. 8.13) энергетическую диаграмму, как это было сделано ранее для системы АХ (рис. 8.10). За начало отсчета на рис. 8.13,а принята диаграмма при $J_{AB} = 0$ (что идентично диаграмме, представленной

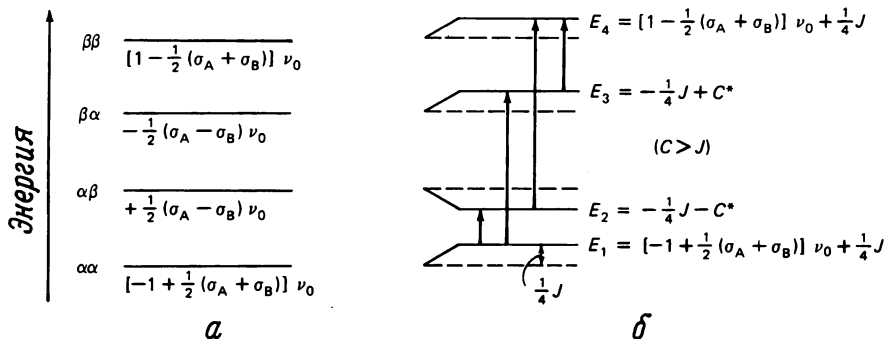


Рис. 8.13. Энергии второго порядка (в единицах частоты) спин-системы АВ.

а — $J_{AB} = 0$, б — переходы в спектре второго порядка.

Звездочкой отмечены полные энергии, где в параметр C входят члены с константами экранирования.

на рис. 8.10,а). Вклад J_{AB} в полную энергию различных уровней показан на рис. 8.13,б.

Стрелки для четырех переходов показаны на рис. 8.13. Если А и В характеризуются близкими химическими сдвигами, все четыре перехода проявят себя в узком интервале спектра. Центр спектра определяется средней энергией переходов $E_1 \rightarrow E_2$ и $E_2 \rightarrow E_4$ или

$$\frac{1}{2}(E_2 - E_1 + E_4 - E_2) = \frac{E_4 - E_1}{2} = \nu_0 \left[1 - \frac{1}{2}\sigma_A - \frac{1}{2}\sigma_B \right]$$

Энергии переходов относительно их центра можно тогда определить с помощью значений энергий, приведенных выше и показанных на рис. 8.13,б. Полученные результаты, а также интенсивности различных переходов представлены в табл. 8.2. Интенсивности зависят от \hat{I}_X (на-

Таблица 8.2

Энергии и интенсивности переходов
в молекуле АВ

Переход	Расстояние от центра перехода	Относительная интенсивность
1 → 2	$-(J/2) - C$	$1 - \sin 2\theta^a$
1 → 3	$-(J/2) + C$	$1 + \sin 2\theta$
2 → 4	$(J/2) + C$	$1 - \sin 2\theta$
3 → 4	$(J/2) - C$	$1 + \sin 2\theta$

^a $\sin 2\theta = J/2C$, а $C = (1/2)(J^2 + \Delta^2)^{1/2}$.

поминаем о материале гл. 7, где мы обсуждали тот факт, что в присутствии H_1 матричные элементы \hat{I}_X отличны от нуля) и определяются путем расчета интегралов вида

$$|\langle \Psi_j | \hat{I}_{XA} + \hat{I}_{XB} | \Psi_i \rangle|^2 \quad (8.28)$$

Например, переход $1 \rightarrow 3$ (т.е. $E_1 \rightarrow E_3$) дает

$$|\langle \alpha\alpha | \hat{I}_{XA} + \hat{I}_{XB} | \alpha\cos\theta + \alpha\beta\sin\theta \rangle|^2 = (1/4)(\cos\theta + \sin\theta)^2 = \left(\frac{1}{4}\right)(1 + \sin 2\theta)$$

8.7. ВЛИЯНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ ВЕЛИЧИН J И Δ НА СПЕКТР МОЛЕКУЛЫ АВ

Теперь можно использовать результаты, приведенные в табл. 8.2, для того чтобы посмотреть, как относительные величины Δ и J влияют на характер спектра.

А. $J = 0$ и $\Delta \neq 0$

Переходы $1 \rightarrow 2$ и $3 \rightarrow 4$ вырождены, как и переходы $1 \rightarrow 3$ и $2 \rightarrow 4$. Спектр состоит из двух полос: одна обусловлена поглощением А, а другая — В, как это было ранее (рис. 8.10, а)

Б. $J \neq 0$, $\Delta \neq 0$, но $J \ll \Delta$ — система АХ

Когда в С доминирует Δ , мы имеем $\sin 2\theta = J/\Delta \approx 0$. Если $\sin 2\theta$ равен нулю, интенсивности всех четырех переходов одинаковы. Энергии становятся такими, как на рис. 8.10, б. Относительно центра переходов для спектра, который напоминает спектр, изображенный на рис. 8.14, мы

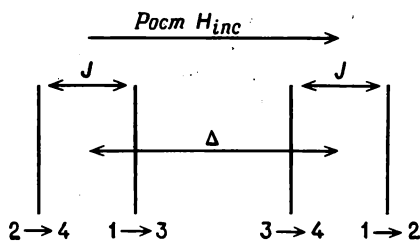


Рис. 8.14. Спектр системы АХ. (Большая частота соответствует более слабому полю.)

имеем $1 \rightarrow 2$ при $(-1/2)J - (1/2)\Delta$, $1 \rightarrow 3$ при $(-1/2)J + (1/2)\Delta$, $2 \rightarrow 4$ при $(1/2)J + (1/2)\Delta$ и $3 \rightarrow 4$ при $(1/2)J - (1/2)\Delta$.

В. $\Delta \neq 0$ и $J \neq 0$, но $J \approx \Delta$

Если $J \approx \Delta$, $\sin 2\theta$ по существу положителен. Поэтому переходы $1 \rightarrow 3$ и $3 \rightarrow 4$ должны характеризоваться одинаковыми интенсивностями, превышающими интенсивности переходов $1 \rightarrow 2$ и $2 \rightarrow 4$. Переходы $1 \rightarrow 2$ и $3 \rightarrow$

$\rightarrow 4$ будут отличаться по J , как и переходы $2 \rightarrow 4$ и $1 \rightarrow 3$; кроме того, переходы $3 \rightarrow 4$ и $2 \rightarrow 4$ будут отличаться по $2C$, как и переходы $1 \rightarrow 3$ и $1 \rightarrow 2$. Спектр будет напоминать изображенный на рис. 8.15.

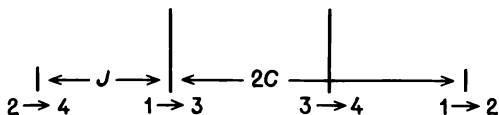


Рис. 8.15. Спектр системы АВ.

Г. $J \neq 0$, а Δ очень мал ($\Delta < J$)

Если σ_A и σ_B отличаются незначительно, величина $\sin 2\theta$ приближается к единице, а интенсивность переходов $1 \rightarrow 2$ и $2 \rightarrow 4$ очень мала. Спектр напоминает изображенный на рис. 8.16.

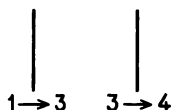


Рис. 8.16. Спектр молекулы АВ, если значения σ_A и σ_B близки между собой.

Д. $J \neq 0$, но $\sigma_A = \sigma_B$, поэтому $\Delta = 0$

Эти условия соответствуют эквивалентным протонам, поэтому теперь мы в состоянии понять, почему они не расщепляют сигналы друг друга. Если $\Delta = 0$, $\sin 2\theta$ равен единице, и, как мы видим из табл. 8.2, переходы $1 \rightarrow 2$ и $2 \rightarrow 4$ имеют нулевые интенсивности. Интенсивность переходов $1 \rightarrow 3$ и $3 \rightarrow 4$ отлична от нуля, но энергии переходов одинаковы и совпадают с энергией середины спектра, т. е. $-(1/2)J + C = (1/2)J - C = 0$. Этот результат — следствие общего правила: магнитно эквивалентные ядра не расщепляют сигналы друг друга.

8.8. БОЛЕЕ СЛОЖНЫЕ СИСТЕМЫ ВТОРОГО ПОРЯДКА

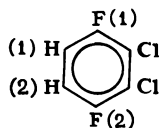
Молекулы удобно классифицировать в соответствии с общим типом систем Δ и J , к которым они принадлежат, поскольку этого достаточно для определения гамильтониана взаимодействия. Перечисленные ниже обозначения обычно применяют для систем со спином $1/2$.

А. Каждый тип магнитного ядра молекулы обозначают заглавной буквой латинского алфавита. Все эквивалентные ядра обозначают одной буквой, а нижний индекс соответствует числу таких одинаковых ядер; например, символ бензола A_6 .

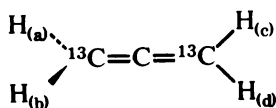
Б. Латинскими буквами обозначают различные ядра в порядке снижения степени экранирования, например три разных ядра с одинаковыми сдвигами записывают в порядке снижения степени экранирования с по-

мощью букв А, В и С. Если второй набор ядер имеет сдвиг, значительно отличающийся от сдвига первого набора ядер, т. е. $\Delta \gg J$, то линии в слабом поле метятся латинскими буквами, стоящими в конце алфавита (X, Y, Z). Например, ацетальдегид CH_3CHO относят к системе A_3X . Этот символ обозначает систему первого порядка. HF должна относиться к системе AX, а молекула HPFCl_2 — к системе AMX. Если нет полной уверенности в существовании разницы в химических сдвигах, чтобы обезопасить себя, то используют буквы, отстоящие ненамного одна от другой в алфавите, поскольку из такой записи следует, что система может быть системой второго порядка.

В. Система обозначений должна давать информацию как о магнитной неэквивалентности ядер в молекуле, так и об их химической неэквивалентности. Если два атома эквивалентны по симметрии, их характеризует один и тот же химический сдвиг, но они могут участвовать в спин-спиновом взаимодействии с другими ядрами, так что J одного из ядер отличается от J другого ядра; например, в $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$ оба протона эквивалентны, но при полном анализе необходимо учитывать различные взаимодействия HF. Константа взаимодействия $\text{H}(1) - \text{F}(1)$ отличается от



константы взаимодействия $\text{H}(1) - \text{F}(2)$. В таком случае говорят, что протоны и фторы химически эквивалентны, но магнитно неэквивалентны. Весь смысл этого высказывания в том, что в гамильтониане для этой системы должны быть заложены два различных взаимодействия, если даже два атома водорода и два атома фтора эквивалентны по симметрии. Изомер дихлордифторбензола, рассмотренный выше, относится к системе $\text{AA}'\text{XX}'$. Теперь читатель должен осознать, что в неплоской молекуле (D_{2d})



пара ab магнитно неэквивалентна паре cd , поскольку для такой молекулы имеются две константы взаимодействия с атомами ^{13}C и они различны. Данную систему следует обозначить как $\text{A}_2\text{A}_2\text{XX}'$. Молекулу ClF_3 , рассмотренную в предыдущей главе (если говорить только об атомах фтора), следует классифицировать как молекулу AB_2 (при 10 МГц). ЯМР на атомах фосфора аниона тетраполифосфата $\text{P}_4\text{O}_{13}^{5-}$ должен давать спектр, характерный для системы A_2B_2 , а P_4S_3 — спектр, характерный для системы A_3X .

Если в молекуле эквивалентны по симметрии только магнитные ядра (т. е. *изохронные*), тогда не может быть магнитной неэквивалентности, поскольку, как показано при рассмотрении системы AB, эквивалентные ядра

не могут расщеплять сигналы друг друга. Бензол, метилиодид и тетраметилсилан — примеры молекул, в которых протоны изохронны.

Энергетические уровни различных взаимодействующих систем определены в работах [30—32] через разности химических сдвигов и константы взаимодействия. Для использования указанных результатов нужно классифицировать молекулу в соответствии с описанной выше схемой

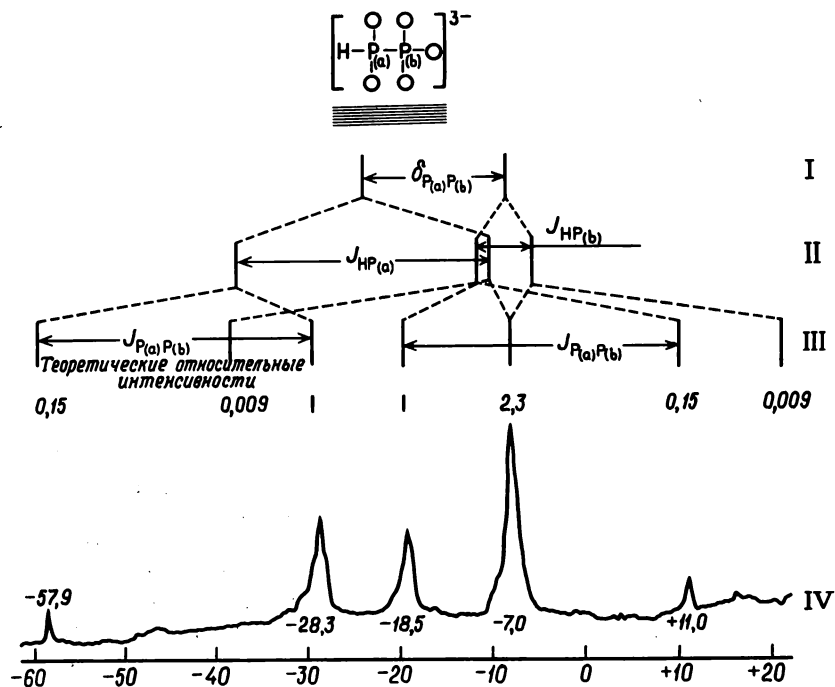


Рис. 8.17. Спектр ЯМР на ядрах фосфора дифосфат-аниона HP_2O_5^3 и его интерпретация.

I — разность химических сдвигов сигналов $P_{(a)}$ и $P_{(b)}$; II — расщепление под влиянием взаимодействия $\text{H} - P$; III — расщепление под влиянием взаимодействия $P - P$; IV — наблюдаемый спектр. [Перепечатано с разрешения из работы Callis C. F. et al., J. Am. Chem. Soc., 79, 2722 (1957). Copyright by the American Chemical Society.]

и посмотреть, как анализируется система такого типа, например, можно найти энергии уровней для системы $\text{AA}'\text{XX}'$ [32]. Известны также программы для ЭВМ, которые позволяют определить наилучшие значения J и Δ , воспроизводящие химические сдвиги и интенсивности всех линий экспериментального спектра. Интерпретация относительно простого спектра второго порядка продемонстрирована на примере спектра ЯМР на ядрах ^{31}P аниона $[\text{H} - \text{P}(\text{O}_2) - \text{P}(\text{O}_2) - \text{O}]^{3-}$ на рис. 8.17. Истинный спектр IV получают в три этапа. На первом этапе (I) рассматривают две линии двух неэквивалентных атомов фосфора P_a и P_b , расстояние между которыми и есть разность химических сдвигов. На втором этапе (II) рас-

смаатривают расщепление под действием протона. Поскольку протон связан с $P_{(a)}$, $J_{P_{(a)}-H} > J_{P_{(b)}-H}$. Возникающее при расщеплении четыре линии включены в спектр II. На третьем этапе (III) рассматривают расщепление $P_{(a)} - P_{(b)}$, объясняющее конечный спектр системы АВХ. Две из линий, ожидаемых в результирующем спектре, не регистрируются, поскольку они имеют слишком низкую интенсивность, а другая пара полос расположена настолько близко друг к другу, что она выглядит как одна линия (наиболее интенсивная линия). Анализ спектра $HP_2O_5^{3-}$ (рис. 8.17) был приведен с помощью ЭВМ [33] путем подгонки расчетных интенсивностей и химических сдвигов к экспериментально наблюдаемым.

Задача 24 в упражнениях к гл. 8 как раз и предназначена для того, чтобы дать читателю возможность попрактиковаться в анализе сложных спектров.

Термин «виртуальное взаимодействие», которое мы рассматривали ранее, используют, когда речь заходит о магнитно неэквивалентной системе, например типа $XAA'X'$, где $J_{AA'}$ велика.

ДВОЙНОЙ РЕЗОНАНС И ТИКЛИНГ-РЕЗОНАНС

8.9. ВВЕДЕНИЕ

В эксперименте двойного резонанса образец подвергают воздействию радиочастотного излучения еще одного источника, частота которого равна ларморовой частоте какого-то ядра образца. В результате сигнал этого ядра в спектре пропадает, и в таком случае говорят, что ядро *развязано*. Второе радиочастотное поле имеет большую амплитуду, а его направление перпендикулярно H_1 и катушке детектора. Это поле должно вызывать ядерные переходы, скажем, в ядре В системы АВ. Таким образом достигается развязка ядра В, и оно никак не проявляет себя в спектре А. На практике развязки можно достичь, если $\nu_A - \nu_B > 5|J_{AB}|$. Тот факт, что мы исследуем спектр А при облучении В, обозначается символом $A \rightarrow \{B\}$.

Системы, в которых $I \approx \Delta$, можно исследовать с помощью так называемого тиклинг-резонанса. В этом методе накладывают слабое радиочастотное поле, и все те переходы, один из энергетических уровней которых является одновременно уровнем излучаемого перехода, подвергаются изменению. Если обратиться к рис. 8.13 и 8.15, то можно увидеть, что в переходе $1 \rightarrow 2$ есть энергетический уровень, общий для переходов $1 \rightarrow 3$ и $2 \rightarrow 4$, но не для перехода $3 \rightarrow 4$. Таким образом, последняя линия не расщепляется при тиклинге полосы $1 \rightarrow 2$, но зато другие линии будут расщепляться. Экспериментально обнаружено, что тиклинг расщепляет линии, в переходе которых есть энергетический уровень, общий с насыщенным переходом. Более того, если переходы для двух линий, связанные между собой общим энергетическим уровнем, соответствуют последовательному изменению спина каждого из обоих ядер на единицу, как в переходах $1 \rightarrow 2$ и $2 \rightarrow 4$ (т. е. $\alpha\alpha \rightarrow \alpha\beta$, и $\alpha\beta \rightarrow \beta\beta$) или как в переходах $1 \rightarrow 3$ и $3 \rightarrow 4$, результатом будет узкий дублет. Если дело обстоит не так, как в переходах $1 \rightarrow 2$ и

$1 \rightarrow 3$ (т. е. $\alpha\alpha \rightarrow \alpha\beta$ и $\alpha\alpha \rightarrow \beta\alpha$) или в переходах $3 \rightarrow 4$ и $2 \rightarrow 4$, то наблюдается широкий дублет. Мы не будем объяснять причины этого явления, отметим лишь, что тиклинг имеет большое значение для отнесения линий в спектре и установления порядка энергетических уровней в системах второго порядка.

8.10. УПРОЩЕНИЕ СПЕКТРА

В спектре $A \rightarrow \{B\}$ молекулы АВ регистрируются только линии, принадлежащие А, поэтому можно точно определить их химические сдвиги. Протонные спектры значительно упрощаются за счет облучения ряда

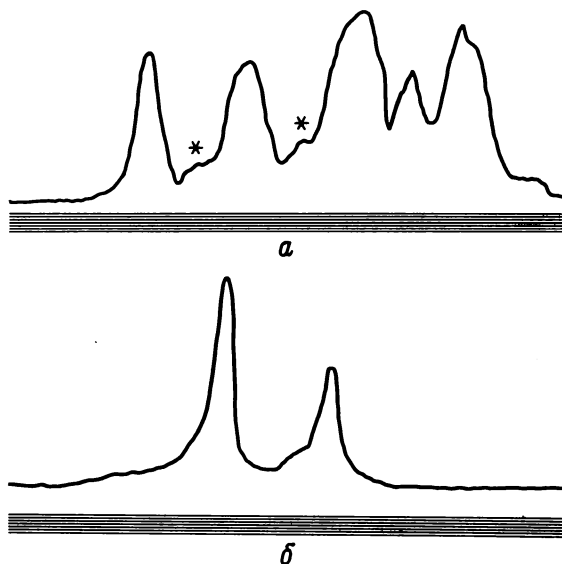


Рис. 8.18. Протонный спектр ЯМР B_2H_6 .

а — протонный спектр с расщеплениями на ^{11}B и ^{10}B ; б — протонный спектр ЯМР с насыщенным переходом ядра ^{11}B .

[Из работы Schoolery J. N., Disc. Farad. Soc., 19, 215 (1955).]

протонов, отличающихся по химическим сдвигам от другого ряда и подверженных влиянию эффектов второго порядка этого ряда (например, А или В молекулы AB_2X , A_2B_3 и т. д.). Химические сдвиги А и В можно определить в ряде экспериментов с развязкой. Эта информация широко используется при анализе спектра второго порядка и как проверка анализа. Если в описанной выше системе АВ определены химические сдвиги А и В, единственной неизвестной величиной в уравнениях (8.20) — (8.23) является J_{A-B} . Эта информация не исчерпывает всего, что может пригодиться при анализе простого спектра АВ, но она представляет большую ценность в случае анализа более сложных систем, где необходимо опреде-

лить много неизвестных, соответствующих многим константам взаимодействия и химическим сдвигам, влияющим на спектр.

Для расчета химических сдвигов ядер, отличных от протонов, можно применять метод двойного резонанса с протонным зондом [66]. Если ядро Y расщепляет сигнал протона, то, измерив частоту радиоизлучения, которая наиболее эффективна для развязки Y от протонов, с помощью протонного зонда, можно определить химический сдвиг Y.

На рис. 8.18,*a* показан протонный спектр ЯМР диборана. Этот спектр обусловлен двумя наборами неэквивалентных протонов (мостиковых и концевых), сигналы которых расщепляются на ядрах ^{11}B . Звездочками отмечена тонкая структура, возникающая из-за расщепления сигналов

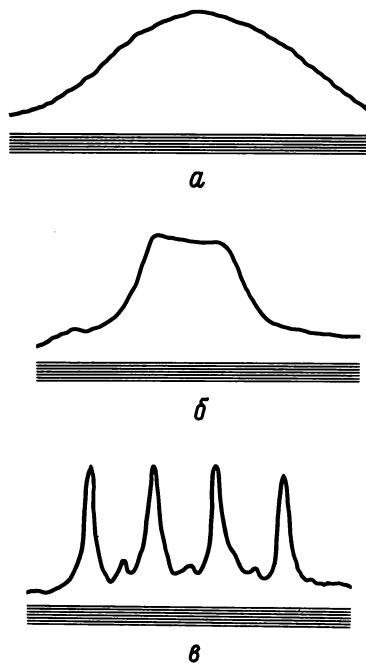


Рис. 8.19. Протонный спектр ЯМР $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$.

a — протонный сигнал; *б* — протонный сигнал, насыщен переход ^{11}B ; *в* — протонный сигнал, насыщен переход ^{27}Al . [Из работы *Ogg R. A., Jr., Ray J. D., Disc. Farad. Soc., 19, 239 (1955).*]

протонов на ядрах ^{10}B , содержание которых в природе мало. (Содержание ^{10}B в природе составляет 18,83%, спин этого ядра равен 3, тогда как для изотопа ^{11}B эти величины составляют 81,17% и 3/2.) На рис. 8.18,*б* изображен спектр диборана, в котором отсутствует расщепление, вызванное ^{11}B , снятый методом двойного резонанса с насыщением переходов. В спектре наблюдаются две линии относительной интенсивности 2:1, соответствующие четырем концевым и двум мостиковым протонам [34].

Метод двойного резонанса с успехом применяли при исследовании протонного спектра ЯМР $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$. В этой молекуле содержится шесть мостиковых связей $\text{Al} - \text{H} - \text{B}$, и как B, так и ^{27}Al ($I = 5/2$) имеют квадрупольные моменты. Протонный спектр при 30 МГц характеризуется [35] одной широкой линией (рис. 8.19,*a*). При насыщении переходов ядер ^{11}B

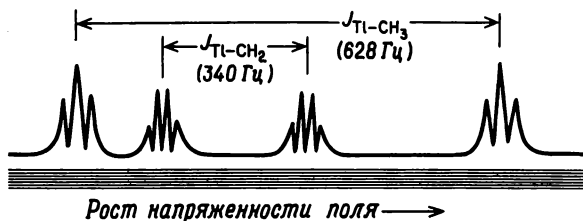
($^1\text{H} \rightarrow \{^1\text{B}\}$) получается протонный спектр ЯМР, представленный на рис. 8.19,б. Спектр, изображенный на рис. 8.19,в, возникает при облучении образца с частотой, соответствующей ^{27}Al ($^1\text{H} \rightarrow \{^{27}\text{Al}\}$). Четыре интенсивные полосы на рис. 8.19,в обусловлены расщеплением сигналов протонов при взаимодействии с ^1B , а линии низкой интенсивности отвечают расщеплению на ядрах ^{10}B . Мостиковые и концевые протоны в спектре не различаются, поскольку в результате быстрой реакции обмена все атомы водорода становятся магнитно эквивалентными.

При синтезе N_2F_2 были получены два изомера. Один из них явно имеет *транс*-структуру, с одним атомом фтора у каждого атома азота. В отношении второго изомера высказывались разные противоречащие друг другу точки зрения: ему приписывали то *цис*-структуру, то структуру $\text{F}_2\text{N} = \text{N}$. Результаты, полученные при попытке решения этой задачи различными физическими методами, подверглись подробному обсуждению в работе, в которой сообщаются также данные по фторному резонансу N_2F_2 и данные двойного резонанса [36]. Насыщение переходов ядер ^{14}N во втором изомере сильным радиочастотным излучением вызывает слияние всех линий, обусловленных расщеплением на ядрах азота. Был сделан вывод о том, что химический сдвиг двух атомов азота должен быть одним и тем же, что исключает структуру $\text{F}_2\text{N} = \text{N}$. Дополнительное свидетельство в пользу *цис*-структуры было получено при полном анализе спектра. Величина $J_{\text{N}-\text{F}}$, рассчитанная для *цис*-структуры, представляется вполне разумной при сравнении с $J_{\text{N}-\text{F}}$ для NF_3 .

Более подробное рассмотрение теории метода двойного резонанса и многочисленные примеры его применения имеются в обзорной статье [37] Бальдшвейера и Рэндолла.

8.11. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗНАКА КОНСТАНТ СПИН-СПИНОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

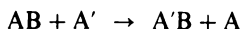
Метод двойного резонанса с успехом использовали для определения относительного знака констант взаимодействия, что можно проиллюстрировать на примере протонного спектра ЯМР [38] $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Tl}^+$, изображенного на рис. 8.20 (для Tl $I = 1/2$). Если $J_{\text{Tl}-\text{CH}_3}$ и $J_{\text{Tl}-\text{CH}_2}$ положительны, обе полосы в слабом поле соответствуют взаимодействию спинов протонов со спинами Tl при положительном знаке ядерного магнитного квантового числа Tl . Если знаки J разные, только одна полоса в слабом поле соответствует взаимодействию с моментом ядра таллия при $m_I = +1/2$, а другая — при $m_I = -1/2$. При облучении частотой, соответствующей центру масс каждого из мультиплетов, было показано, что каждый триплет CH_3 взаимодействует с удаленным квартетом метиленовой группы, и наоборот. Так, например, облучение частотой, отвечающей триплету в области слабого поля, приводит к исчезновению тонкой структуры сигнала метиленовой группы в области сильного поля. Этот результат показывает, что $J_{\text{Tl}-\text{CH}_3}$ и $J_{\text{Tl}-\text{CH}_2}$ имеют противоположные знаки, поскольку, если бы знаки были одинаковыми,

Рис. 8.20. Спектр ЯМР $(C_2H_5)_2Ti^+$ (факсимиле).

два мультиплета, находящиеся в слабом поле, взаимодействовали бы друг с другом так же, как и два мультиплета, находящиеся в сильном поле, и насыщение триплета, находящегося в слабом поле, должно было бы вызвать слияние линий тонкой структуры сигнала метиленовой группы в области слабого поля.

8.12. МЕТКА С ПОМОЩЬЮ НАСЫЩЕНИЯ СПИНА [39]

Рассмотрим систему



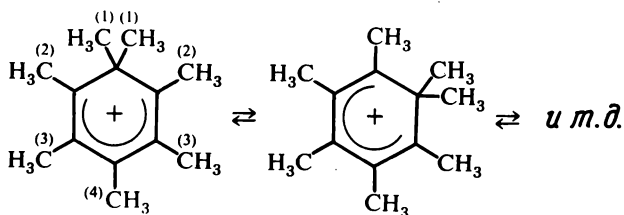
где A и A' обозначают одни и те же ядра, а скорость обмена достаточно мала, чтобы в спектре ЯМР появились две отдельные линии. Если подвергнуть насыщению протонный резонанс A' , его сигнал исчезнет, но если скорость обмена A' с AB сопоставима со скоростью релаксации обоих центров, обменный процесс будет также вызывать частичное насыщение, т.е. снижение интенсивности соответствующего протонного сигнала. Время жизни A , оставляющего данное спиновое состояние в AB , τ_{IAB} зависит от T_{IAB} и τ_{AB} (время жизни A в AB)

$$\tau_{IAB} = (T_{IAB}^{-1} + \tau_{AB}^{-1})^{-1} \quad (8.29)$$

Если насыщающее радиочастотное поле настроить на резонанс A' , произойдет немедленное его насыщение, и можно наблюдать (находясь на резонансной линии AB) асимптотическое приближение к новой равновесной величине намагниченности в этой точке. Из графика зависимости интенсивности от времени и равновесного значения намагниченности можно определить τ_{IAB} . Если T_{IAB} известно, τ_{AB} можно просто рассчитать из равновесного значения намагниченности AB .

Как только поле снимается, сигнал A в AB асимптотически возвращается к своей первоначальной интенсивности, и из этой кривой можно также рассчитать τ_{IAB} . Указанный метод подходит для определения констант скорости реакции в интервале от 10^{-3} до 1 с^{-1} . Таким образом можно получить данные для диапазона небольших скоростей в эксперименте с использованием формы линии ЯМР, что является дополнением к методу, в котором используется форма линии.

Насыщение спина можно рассматривать как эквивалент метода с использованием дейтериевой метки, поскольку и тот и другой методы дают одну и ту же механистическую информацию. Например, ион гептаметилбензенония характеризуется изменчивой структурой:



Происходит ли этот обмен по механизму 1,2-сдвига или он представляет собой беспорядочный миграционный процесс? Как показано на рис. 8.21,а при 28°C в спектре наблюдаются четыре исключительно узкие

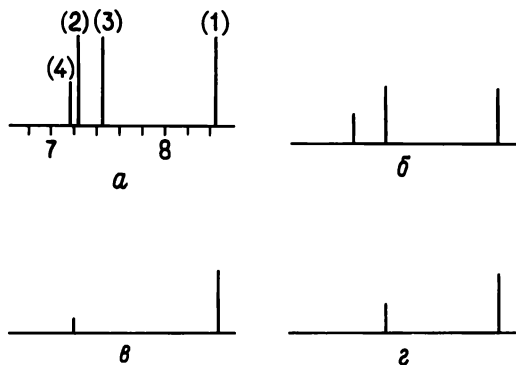


Рис. 8.21. Спектр иона гептаметилбензенония.

б — спектр а при развязанном протоне (2); в — спектр а при развязанных протонах (2) и (3); г — спектр а при развязанных протонах (2) и (4).

линии. [В этом соединении имеются две группы (1) CH_3 , две группы, находящиеся в *орто*-, две в *мета*- и одна в *пара*-положении.] При повышении температуры линии уширяются и т. д., и анализ полной формы линии говорит о 1,2-сдвиге. Однако разница между ожидаемым спектром для 1,2-сдвига и спектром для беспорядочной миграции очень невелика, поэтому полностью исключить одновременное протекание обоих процессов нельзя. Насыщение метильного резонанса у центра (2) приводит к спектру, представленному на рис. 8.21,б, в котором снизилась интенсивность линии, соответствующей центру (1). Дополнительного снижения интенсивности линии, соответствующей центру (1), не наблюдалось при насыщении (2) и (3) или (2) и (4), что показано на рис. 8.21,в и г. Если бы реализовался беспорядочный процесс, то наблюдалось бы дальнейшее снижение интенсивности сигнала (1) на 22% при насыщении центров (3) и (4). Интенсивность не меняется в пределах точности измерения 1%, поэтому беспорядочный процесс либо не протекает, либо имеет небольшое значение.

В ходе изучения свободных радикалов был обнаружен интересный эффект [40], связанный с методом двойного резонанса, называемый эффектом Оверхаузера. Если ядерный и электронный спины взаимодействуют, то при насыщении переходов ЭПР происходит увеличение интенсивности

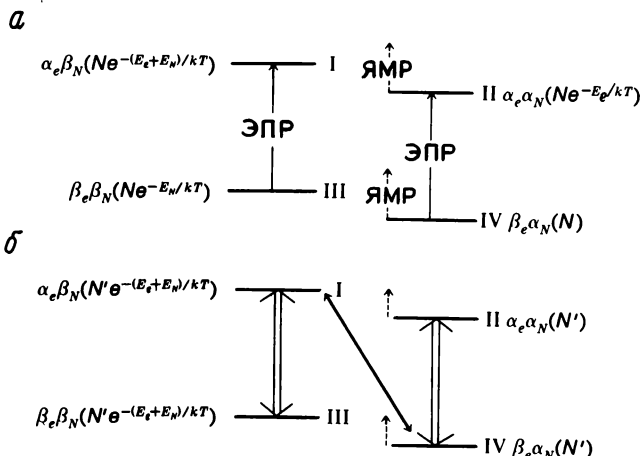


Рис. 8.22. Спиновые энергетические уровни, заселенности и разрешенные переходы для двухспиновой системы с электронной спиновой развязкой (б) и без нее (а). E_N и E_e — ядерная и электронная зеемановские энергии $g_N \beta_N H$ и $g \beta H$ соответственно. Ввиду различных знаков гироманнитного отношения для электрона и протона α_N (соответствующая $m_I = +1/2$) ниже для ядерного момента, но β_e (соответствующая $m_s = -1/2$) ниже для электрона.

переходов ЯМР. Чаще всего это взаимодействие по природе представляет собой контактное взаимодействие Ферми (см. разд. 8.18) и описывается с помощью гамильтониана

$$\hat{H} = a \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} = a (\hat{I}_Z \hat{S}_Z + \frac{1}{2} \hat{I}_+ \hat{S}_- + \frac{1}{2} \hat{I}_- \hat{S}_+)$$

Диаграмма энергетических уровней для данной системы показана на рис. 8.22, а. Заселенность каждого состояния в равновесии указана в скобках; заселенность низшего уровня есть N . Как обычно, заселенность уровней определяется распределением Больцмана: она снижается с повышением температуры. На рис. 8.22 штриховыми стрелками показаны переходы ЯМР $\Pi \rightarrow \text{I}$ и $\text{IV} \rightarrow \text{III}$; интенсивность каждого перехода пропорциональна разности заселенностей в основном и возбужденном состояниях, затрагиваемых этим переходом. Рассмотрим далее, как меняется картина при насыщении переходов ЭПР (сплошные стрелки $\text{III} \rightarrow \text{I}$ и $\text{IV} \rightarrow \text{II}$ на рис. 8.22, а). Как следует из рис. 8.22, б, здесь возникает неравновесная ситуация: насыщение приводит к выравниванию заселенностей III и I и заселенностей IV и II . Однако в ЯМР мы должны сосредоточить внимание на соотношении между заселенностью

IV и заселенностью III (и аналогично между II и I), поскольку они контролируют интенсивность переходов ЯМР. Это соотношение определяется тем, что процесс релаксации, обозначенный сплошной стрелкой, связывающей состояния I и IV, доминирует (что обусловлено членами I_+S_- и I_-S_+ в гамильтониане взаимодействия, т.е. членами, действие которых на $\alpha_e\alpha_N$ и $\beta_e\beta_N$ приводит к нулевому результату). Поскольку I и IV связаны наиболее быстрым процессом релаксации, заселенности этих состояний должны быть поэтому связаны больцмановским коэффициентом $\exp[-(E_N + E_e)/kT]^*$. Этим же коэффициентом должны быть связаны и заселенности IV и III, поскольку при насыщении электронного перехода I и III имеют одинаковую заселенность. То же самое справедливо в случае заселенностей I и II. Поэтому интенсивность перехода ЯМР (которая зависит от заселенностей $IV \rightarrow III$ и $II \rightarrow I$) значительно увеличивается, а точнее она увеличивается в $(E_N + E_e)/E_N$ раз. Этот коэффициент на самом деле представляет собой верхний предел, достижимый только в том случае, когда можно пренебречь другими релаксационными процессами.

Такой же эффект, наблюдающийся в эксперименте ядер-ядерного двойного резонанса, носит название ядерного эффекта Оверхаузера. Существуют, однако, и два существенных отличия. Во-первых, большинство ядер, включая 1H и ^{13}C , имеют положительные g_N , так что диаграмма энергетических уровней напоминает диаграмму, изображенную на рис. 8.23. Во-вторых, основным механизмом взаимодействия двух ядер является, как правило, дипольный, описываемый гамильтонианом

$$\hat{H} = g_N^2 \beta_N^2 \left\{ \frac{I_1 \cdot I_2}{r^3} - \frac{3(I_1 \cdot r)(I_2 \cdot r)}{r^5} \right\}$$

Он приводит к членам $I_{1+}I_{2-}$, $I_{1+}I_{2+}$, $I_{1-}I_{2-}$ и т.д. Другими словами, индуцируются все процессы, помеченные на рис. 8.23 буквами x , y и w . В пределе быстрой рандомизации отношение $x:y:w$ становится равным 12:2:3. Поскольку процесс x самый быстрый, мы снова наблюдаем усиление сигнала.

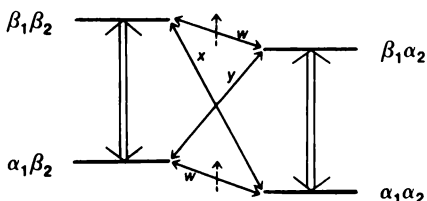
Эти случаи являются наиболее распространенными, однако существуют и другие возможности. В зависимости от относительных значений и знака g_N вместо усиления сигнала может наблюдаться его ослабление или даже отрицательный эффект Оверхаузера (излучение вместо поглощения). Увеличение сигнала было рассмотрено количественно [41]; можно показать, что для механизма прямого взаимодействия теоретическая величина увеличения сигнала выражается формулой

$$f = \left(1 + \frac{g_1 \beta_1}{g_2 \beta_2} \right) = \left(1 + \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) \quad (8.30)$$

* Это эквивалентно тому, что заселенность состояния I, умноженная на вероятность релаксации $I \rightarrow IV$, должна быть равна заселенности IV, умноженной на вероятность релаксации $IV \rightarrow I$. Поскольку вероятности связаны коэффициентом Больцмана, то же самое должно быть и в случае заселенностей.

где нижний индекс 1 относится к насыщаемому спину, а нижний индекс 2 — к наблюдаемому спину. Для электронного насыщения при наблюдении сигнала протонного ЯМР теоретическая величина составляет 659. Совпадение с теорией наблюдается редко из-за неполного насыщения

Рис. 8.23. Диаграмма энергетических уровней, иллюстрирующая переходы и возможные релаксационные процессы в ядерном эффекте Оверхаузера. Двойной стрелкой обозначена частота развязки, а x , y и w — релаксационные процессы.



и существования других релаксационных процессов, например ядерной релаксации T_1 из I в II и из III в IV.

С помощью эффекта Оверхаузера можно установить, является ли механизм взаимодействия прямым или косвенным. Более того, систематическое исследование изменений в интенсивности протонного спектра при насыщении переходов различных протонов позволяет установить, какие ядра находятся в непосредственной близости друг от друга. Величина косвенного взаимодействия снижается пропорционально шестой степени расстояния между ядрами. Таким образом можно различить *цис*- и *транс*-изомеры.

Если в растворе образуются свободнорадикальные пары, можно наблюдать явление, называемое химически индуцированной динамической поляризацией ядер (ХПЯ), что не требует насыщения переходов электронных спинов для достижения равных заселенностей электронных спиновых состояний. О механизме процесса ХПЯ читатель может узнать из работы [42].

ВКЛАДЫ В ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ

8.13. ЛОКАЛЬНЫЕ ВКЛАДЫ В ХИМИЧЕСКИЙ СДВИГ

На атом, участвующий в переходе ЯМР, влияют локальные эффекты. Чтобы дать о них наиболее полное представление, воспользуемся формулой для экранирования Рамзея, которая позволяет рассчитать напряженность поля, создаваемого электронной плотностью молекулы, помещенной в магнитное поле. Здесь мы не приводим вывод этого уравнения, но тем, кто интересуется им, советуем обратиться к работе [32]. Уравнение (8.31) было выведено из теории возмущений, в которой магнитное поле рассматривают как возмущение основного состояния, или волновой функции молекулы в отсутствие поля. Экранирование есть тензорный параметр. Когда ось z молекулы направлена вдоль поля, компонента zz дает вклад, параллельный полю; эту компоненту рас-

считывают по формуле

$$\sigma_{zz} = \frac{e^2}{2mc^2} \left\langle 0 \left| \frac{x^2 + y^2}{r^3} \right| 0 \right\rangle - \left(\frac{e\hbar}{2mc} \right)^2 \sum_n \left\{ \frac{\langle 0 | \hat{L}_z | n \rangle \langle n | \frac{2\hat{L}_z}{r^3} | 0 \rangle}{E_n - E_0} + \frac{\langle 0 | \frac{2\hat{L}_z}{r^3} | n \rangle \langle n | \hat{L}_z | 0 \rangle}{E_n - E_0} \right\} \quad (8.31)$$

Формула (8.31) аналогична уравнению Лэмба для атома, и из нее можно понять, что происходит с молекулой при наложении поля. Положительный знак σ_{zz} говорит об экранировании ядра, т.е. о диамагнитном вкладе в химический сдвиг и смещении сигнала в сильное поле. Отрицательный знак говорит о дезэкранировании, т.е. о парамагнитном вкладе в химический сдвиг и смещении сигнала в слабое поле.

Первый член в правой части [уравнения (8.31)] носит название диамагнитного. Символ $\langle 0 |$ соответствует волновой функции основного состояния, а r — расстояние от электрона до ядра, участвующего в переходе. Поскольку в первый член входит только волновая функция основного состояния $\langle 0 |$, возбужденные состояния за счет этого члена не подмешиваются. Поле не искажает распределения электронной плотности в молекуле, а лишь вызывает сферическую циркуляцию электронов. Если этот эффект единственный, молекулярная волновая функция не зависит от магнитного поля.

При обсуждении факторов, влияющих на экранирование, мы для простоты рассматривали только компоненту σ_{zz} . Аналогичные выражения можно записать для σ_{xx} и σ_{yy} , которые не всегда равны σ_{zz} (для σ_{xx} матричным элементом является $\langle 0 | (y^2 + z^2) / r^3 | 0 \rangle$), и, чтобы получить значение экранирования для случая быстрого вращения молекулы, все три величины следует усреднить:

$$\sigma = \frac{1}{3} (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})$$

Теперь, используя уравнение (8.31), попытаемся получить представление о физической сущности механизмов экранирования. Первый член уравнения Рамзея описывает нормальный диамагнетизм молекул с $S=0$. Он представляет собой очень важный вклад в полное экранирование, наблюдаемое в ПМР (в протонном магнитном резонансе). Как показано на рис. 8.24, вызванное полем сферическое распределение электронной плотности вокруг ядра, описываемое этим членом, экранирует ядро. Напряженность поля, создаваемого у ядра в результате циркуляции электронов, прямо пропорциональна напряженности приложенного поля, а также зависит от характера электронной плотности, окружающей ядро. Вследствие первого эффекта химический сдвиг зависит от напряженности поля. Рассчитывая матричные элементы для локального диа-

магнитного вклада, мы имеем

$$\frac{e^2}{2mc^2} \left\langle 0 \left| \frac{x^2 + y^2}{r^3} \right| 0 \right\rangle$$

Поскольку $x^2 + y^2 + z^2 = r^2$ и для сферического атома H

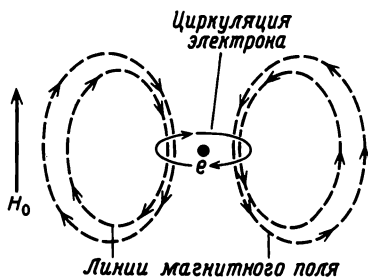
$$x^2 = y^2 = z^2$$

то

$$\frac{x^2 + y^2}{r^3} = \frac{\frac{2}{3} r^2}{r^3} = \frac{2}{3r}$$

Этот матричный элемент сводится к $(2/3)(e^2/2mc^2)\lambda \int (\psi_{1s}^2/r) d\tau$. Фактически мы усреднили ψ^2 по $2/3$ системы координат, т.е. по x и y . Член

Рис. 8.24. Локальный диамагнитный вклад в экранирование. Циркуляция электронов происходит в плоскости, перпендикулярной плоскости бумаги. Индуцированное поле, показанное стрелкой в середине, по направлению противоположно H_0 .



λ относится к эффективному числу электронов у атома водорода (на $1s$ -орбитали). Если на магнитное поле в молекуле влияет только этот эффект, химический сдвиг ядра водорода должен меняться параллельно электроотрицательности связанных с ним групп. Ввиду существования других эффектов, обсуждаемых в этом разделе, такой корреляции не наблюдается. Интеграл $\int (\psi_{1s}^2/r) d\tau$ можно рассчитать для атома водорода. Используя слейтеровскую $1s$ -орбиталь водорода $\psi_{1s} = \pi^{-1} \exp(-1,2r)$, мы получим (в атомных единицах) $\sigma_{1D} = 21.4\lambda \cdot 10^{-6}$, где σ_{1D} — локальный диамагнитный вклад в наблюдаемое экранирование.

В молекулах сферическая симметрия реализуется не всегда, и геометрия полных наведенных электронных циркуляций не всегда имеет простой вид. Электронное облако, окружающее исследуемое ядро, можно произвольно разделить на изотропную и анизотропную части. Вклад изотропной части описывается диамагнитным членом уравнения (8.31), а вклад анизотропной части включается в локальное парамагнитное экранирование, которое описывается парамагнитным членом уравнения (8.31).

Второй локальный эффект описывается в уравнении Рамзея так на-

зываемым *парамагнитным* членом*. Здесь термин «парамагнитный» не имеет никакого отношения к молекулам, содержащим неспаренные электроны, а используется для описания вкладов в экранирование, обусловленных несферической циркуляцией электронной плотности, вызванной полем. Парамагнитный член учитывает вызванное полем подмешивание возбужденных состояний к основному состоянию, в результате чего возникает несферическая циркуляция электронов и обусловленный ею парамагнитный вклад в экранирование. Выражение для парамагнитного эффекта в значительной степени соответствует парамагнитному члену в уравнении Ван-Флека для магнитной восприимчивости (см. далее). В него входят следующие параметры: волновые функции основного $\langle 0|$ и возбужденного $\langle n|$ состояний, оператор углового орбитального момента L_z и разность энергий $E_n - E_0$ между смешивающимися основным и возбужденным состояниями. Суммирование проводится по всем возбужденным состояниям. Таким образом, чтобы пользоваться уравнением (8.31), нужно знать волновые функции и энергии всех возбужденных состояний, включая те, которые относятся к непрерывному спектру. Энергии виртуальных орбиталей (пустых) рассчитать трудно, поэтому по уравнению Рамзея нельзя проводить строгие расчеты химических сдвигов большинства молекул. Однако детальное рассмотрение уравнения (8.31) дает качественное представление о характере диамагнитных и парамагнитных вкладов в наблюдаемые химические сдвиги. Для этого уравнение Рамзея можно использовать при расчете парамагнитного вклада в сдвиг ЯМР ^{19}F молекулы F_2 .

Начнем с изучения свойств оператора \hat{L}_z :

$$\begin{aligned}\hat{L}_z|p_z\rangle &= m_l|p_z\rangle = 0|p_z\rangle \\ \hat{L}_z|p_x\rangle &= i|p_y\rangle \\ \hat{L}_z|p_y\rangle &= -i|p_x\rangle \\ \hat{L}_z|p_{+1}\rangle &= 1|p_{+1}\rangle \\ \hat{L}_z|p_{-1}\rangle &= -1|p_{-1}\rangle\end{aligned}$$

При $p_{+1} = p_x + ip_y$ и $p_{-1} = p_x - ip_y$ мы имеем

$$\hat{L}_z(p_x \pm ip_y) = \pm 1(p_x \pm ip_y)$$

Приведенные выше выражения можно проверить путем подстановки волновых функций p -орбиталей с учетом

$$\hat{L}_z = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

* Различие между диамагнитным и парамагнитным членами уравнения (8.31) носит несколько искусственный характер, поскольку оно зависит от критерия, выбранного для векторного потенциала (см. работу Сликтера в списке дополнительной литературы). Традиционный критерий соответствует измерению углового момента относительно ядра, химический сдвиг которого подлежит измерению. Полное экранирование от критерия не зависит.

Результаты действия операторов \hat{L}_z и \hat{L}_y будут показаны, когда в этом возникнет необходимость.

Подставим волновые функции молекулярных орбиталей молекулы F_2 в уравнение (8.31). Основным состоянием является

$$\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2} \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_{2p_z}^2 (\pi_x = \pi_y)^4 (\pi_x^* = \pi_y^*)^4$$

Из уравнения (8.31) видно, что необходимо рассчитать матричные элементы вида

$$\left\langle 0 \left| \frac{\hat{L}_\alpha}{r^3} \right| n \right\rangle \langle n | \hat{L}_\alpha | 0 \rangle$$

где $\alpha = z, x$ и y для σ_{zz} -, σ_{xx} - и σ_{yy} -компоненты тензора экранирования для всех возможных процессов промотирования электрона с основного состояния до состояния с $\sigma_{2p_z}^*$. (Для упрощения задачи мы пренебрегаем

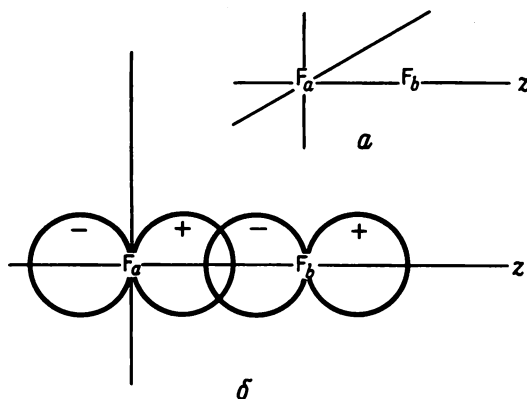


Рис. 8.25. *a* — система координат, выбранная для обсуждения химического сдвига F_2 ; *b* — p_z -орбитали в системе координат, центр которой находится на F_a .

высоколежащими возбужденными состояниями, поскольку для молекулярных орбиталей, полученных из $3s$ -, $3p$ - и лежащих еще выше атомных орбиталей, разность $E_n - E_0$ становится очень большой.)

Представляется удобным поместить начало координат на один из атомов (такая система координат отличается от системы координат, используемой для расчета молекулярных орбиталей) и рассчитывать парамагнитный вклад в сдвиг для этого атома. На рис. 8.25, *b* показаны p_z -орбитали двух атомов в указанной системе координат (рис. 8.25, *a*). Тогда связывающая орбиталь описывается как

$$\sigma_{2p_z} = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_{za} - p_{zb})$$

а разрыхляющая орбиталь — как

$$\sigma_{2p_z}^* = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_{za} + p_{zb})$$

Мы должны рассмотреть матричные элементы для всех возможных состояний, возникающих при одноэлектронном возбуждении, т.е. $\sigma^2 \rightarrow \sigma\sigma^*$, $\pi^{*4} \rightarrow \pi^{*3}\sigma^*$ и т.д. Матричные элементы общей формы $\langle \sigma^2 | \hat{O} | \sigma\sigma^* \rangle$ аналогичны $\langle \sigma | \hat{O} | \sigma^* \rangle$, поскольку оператор одноэлектронный. Чтобы быть последовательными, рассмотрим три различные ориентации, при которых молекулярные оси направлены вместе с осью z параллельно полю, вместе с осью x параллельно полю и вместе с осью y параллельно полю, что необходимо для расчета соответственно σ_{zz} , σ_{xx} и σ_{yy} . Для этого в уравнении Рамзея требуется использовать соответственно операторы \hat{L}_z , \hat{L}_x и \hat{L}_y .

Рассмотрим ядро a и случаи, для которых:

1) **Ось z молекулы направлена по полю.** Если ось z молекулы параллельна вектору напряженности приложенного поля, на молекулу не действуют ни поле H_x , ни поле H_y , поэтому отсутствуют и индуцируемые полем компоненты \hat{L}_x и \hat{L}_y . При любом одноэлектронном возбуждении электрон переходит на разрыхляющую молекулярную орбиталь, что дает

$$\langle \sigma | \hat{L}_z | \sigma^* \rangle, \langle 2s | \hat{L}_z | \sigma^* \rangle, \langle \pi_x | \hat{L}_z | \sigma^* \rangle \text{ или } \langle \pi_y | \hat{L}_z | \sigma^* \rangle$$

и соответствующие π^* -переходы, где $\hat{L}_z = \hat{L}_z^a$ для ядра a , $\langle \sigma | \hat{L}_z | \sigma^* \rangle = (1/2) \langle (p_{za} - p_{zb}) | \hat{L}_z | (p_{za} - p_{zb}) \rangle$. Однако мы знаем, что $\hat{L}_z | p_z \rangle = 0$. Таким образом, все матричные элементы для такой ориентации молекулы равны нулю, равна нулю и компонента σ_{zz} . В результате можно сделать обобщение, имеющее большую важность при дальнейшем рассмотрении химического сдвига, а именно *вклад в химический сдвиг парамагнитного члена σ_p равен нулю, если ось симметрии молекулы высшего порядка (ось z) параллельна полю.*

2) **Ось x молекулы направлена по полю,** т.е. ось z перпендикулярна полю. В таком случае необходимо рассчитать σ_{xx} , т.е. оператор \hat{L}_x необходимо использовать в молекулярной системе координат. Рассматривая один из возможных переходов, имеем

$$\langle \sigma | \hat{L}_x | \sigma^* \rangle = (1/2) [\langle p_{za} | \hat{L}_x | p_{za} \rangle + \langle p_{za} | \hat{L}_x | p_{zb} \rangle - \langle p_{zb} | \hat{L}_x | p_{za} \rangle - \langle p_{zb} | \hat{L}_x | p_{zb} \rangle]$$

Поскольку в последний член входит оператор \hat{L}_x , центрированный на a и действующий на b , величина таких интегралов обычно мала; здесь и далее мы опускаем эти интегралы. Интегралы $\langle p_{zb} | \hat{L}_x | p_{za} \rangle$ и $\langle p_{za} | \hat{L}_x | p_{zb} \rangle$ представляют собой двухцентровые интегралы, которые, как правило, также имеют небольшую величину и в дальнейшем тоже рассматриваться не будут. В данном конкретном случае все матричные элементы равны нулю, поскольку $L_x | p_z \rangle$ равно $i | p_x \rangle$, поэтому

$$\langle p_z | \hat{L}_x | p_z \rangle = \langle p_z | i p_x \rangle = 0$$

Отличаются от нуля только те матричные элементы, которые соответствуют $\langle p_x | \hat{L}_x | p_z \rangle$. В результате нам необходимо рассчитать только матричные элементы

$$\langle \pi | \hat{L}_x | \sigma^* \rangle \text{ и } \langle \pi^* | \hat{L}_x | \sigma^* \rangle$$

Для молекулы F_2 нужно рассчитать только один такой матричный элемент — $(1/2) \langle p_{xa} | \hat{L}_x | p_{za} \rangle$ (напоминаем, что $\langle p_{xa} | \hat{L}_x | p_{zb} \rangle$ представляет собой двухцентровой интеграл, имеющий относительно небольшое значение), который равен $i/2$. Это значение соответствует матричному элементу $\langle \pi | \hat{L}_x | \sigma^* \rangle$. Элемент $\langle \pi^* | \hat{L}_x | \sigma^* \rangle$ дает тот же самый результат. Таким образом, в данном случае парамагнитный член зависит от поля, направленного параллельно оси x . Мы видим, что поле заставляет взаимодействовать основное состояние с возбужденным, т. е. смешивает их.

3) Ось y молекулы направлена по полю, т. е. ось z снова перпендикулярна полю, но теперь мы должны использовать в нашей молекулярной системе координат \hat{L}_y , что дает

$$\hat{L}_y | p_z \rangle = i | p_y \rangle$$

Как и в случае \hat{L}_x , отличен от нуля только матричный элемент $\langle p_{ya} | \hat{L}_y | p_{za} \rangle$, и если поле направлено параллельно оси y , можно также ожидать парамагнитного вклада в экранирование фтора. Как и прежде, остальные матричные элементы равны нулю.

Расчет второго члена уравнения (8.31) в полном виде и замена разности $E_n - E_0$ в знаменателе на среднюю энергию возбужденных состояний молекулы (т. е. использование некоторого электронного перехода в молекуле, который, как нам кажется, является средним всех возможных переходов в возбужденные состояния) приводит к парамагнитному вкладу σ_p , являющемуся усредненной величиной σ_{xx} , σ_{yy} и σ_{zz} :

$$\sigma_p = -\frac{2}{3} \left(\frac{e\hbar}{mc} \right)^2 \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \frac{1}{\Delta E} \quad (8.32)$$

Приближение средней энергии часто называют *приближением замыкания*. Подставляя в уравнение (8.32) подходящие значения для F_2 (т. е. энергию 4,3 эВ для перехода $\pi \rightarrow \sigma^*$ и $\langle 1/r^3 \rangle$ для $2p$ -орбитали атома фтора), мы получим $\sigma_p \approx 2000$ м. д. Поскольку F^- характеризуется сферической симметрией, отсутствует угловой момент, связанный с электронной плотностью этой частицы, и все парамагнитные члены в уравнении Рамзея должны быть равны нулю. Как и ожидалось, разность химических сдвигов между F^- и F_2 составляет около 2000 м. д. Получить фторид-ион, который не был бы сольватирован или не являлся бы фрагментом ионной пары, невозможно. Химический сдвиг F_2 относительно HF лежит при 625 м. д. в слабом поле, а относительно F^- — при ~ 800 м. д. также в слабом поле, что сравнительно плохо согласуется со сделанными выше грубыми оценками. Такой результат частично связан с неточностью приближения средней энергии, а частично с использованием атомной величины $\langle 1/r^3 \rangle$. Рассчитанная разность сдвигов между F_2 и HF составляет около 1400 м. д., что также достаточно велико.

Несмотря на плохие результаты, которые дает количественный расчет σ_p , из проведенного выше обсуждения можно сделать несколько важных выводов. Поскольку для s -орбитали соединения, содержащего водород, L_z равен нулю, чтобы получить парамагнитный вклад, необходимо рассматривать переходы на $2p$ -орбиталь. Теперь разность $E_n - E_0$

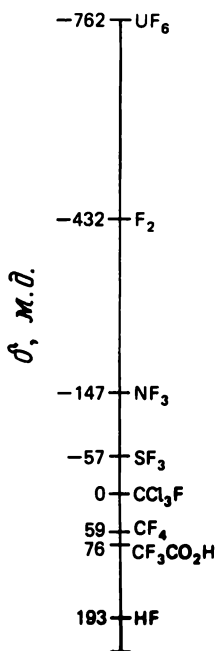


Рис. 8.26. Некоторые характерные сдвиги ^{19}F относительно CCl_3F .

настолько велика, что в протонном спектре ЯМР парамагнитные вклады имеют небольшое значение. Парамагнитные вклады становятся очень большими, если в молекуле и в низколежащих возбужденных состояниях электронная плотность p - и d -электронов распределена асимметрично. Парамагнитный член дает основной вклад в сдвиг для ЯМР на ядрах ^{19}F и ^{13}C , поэтому для соединений, содержащих ^{19}F , характерен большой диапазон химических сдвигов (рис. 8.26). Локальные диамагнитные и парамагнитные эффекты дают значительные вклады в химические сдвиги ЯМР на ядрах ^{11}B .

8.14. АНИЗОТРОПНЫЕ ВКЛАДЫ СОСЕДНЕГО АТОМА В ХИМИЧЕСКИЙ СДВИГ

В предыдущем разделе мы рассматривали локальные диамагнитные и парамагнитные эффекты экранирования. Существование индуцированных полем магнитных моментов на атомах в молекуле, отличных от атомов, участвующих в переходе ЯМР, может ощущать и исследуемое

ядро. Влияние других атомов носит название *дистанционных эффектов* или *анизотропных вкладов* соседнего атома. Поле на этом отдаленном атоме определяется либо парамагнитными, либо диамагнитными эффектами, но оно может иметь различное направление на исследуемом атоме. Прежде всего мы займемся молекулой НХ, предполагая, что доминирующее влияние оказывает диамагнетизм отдаленного атома Х. Как показано на рис. 8.27, поле на протоне в НХ, обусловленное диамагнитным эффектом у Х, сильно зависит от ориентации молекулы НХ по отношению к направлению приложенного поля H_0 . Если приложенное поле параллельно

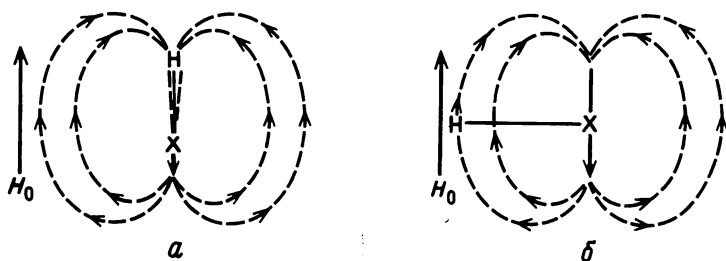


Рис. 8.27. Анизотропия соседнего атома в НХ для различных ориентаций.

оси между ядрами, магнитное поле, создаваемое диамагнитной циркуляцией электронов у Х (показано штриховыми линиями), экранирует протон (рис. 8.27,а), тогда как при перпендикулярной ориентации H_0 (рис. 8.27,б) тот же самый эффект у Х приводит к дезэкранированию протона. Величина момента, индуцированного на атоме Х (и, следовательно, поле на протоне за счет эффекта соседнего атома) для параллельной и перпендикулярной ориентаций, должна зависеть от восприимчивости Х (χ_{\parallel} для параллельной и χ_{\perp} для перпендикулярной ориентаций соответственно). Восприимчивость χ связана с интенсивностью намагниченности M соотношением

$$\chi = M/H_0 \quad (8.33)$$

Если НХ параллельна полю, индуцированный на Х момент равен $\chi_{\parallel(X)} H_0$. Вклад этого дистанционного эффекта приводит к экранированию протона σ_{\parallel} в виде $-\sigma_{\parallel} H_0$; с восприимчивостью Х σ_{\parallel} связана следующим образом:

$$\sigma_{\parallel} = -2R^{-3}\chi_{\parallel(X)} \quad (8.34)$$

где R — расстояние между протоном и Х, χ отрицательна (и, следовательно, протон заэкранирован), $\chi_{\parallel(X)}$ — параллельная компонента восприимчивости на Х.

Для перпендикулярной ориентации (\perp) НХ относительно поля вклад

X в экранирование протона определяется так:

$$\sigma_{\perp} = R^{-3} \chi_{\perp(X)} \quad (8.35)$$

Отметим, что уравнения (8.34) и (8.35) дают правильные знаки для экранирования протона, что показано на рис. 8.27 (χ и χ_{\perp} отрицательны). Рассмотрим две перпендикулярные компоненты χ_x и χ_y , которые одинаковы и в НХ, и в любой молекуле, имеющей ось симметрии третьего или более высокого порядка. В растворе молекула быстро вращается, поэтому мы имеем дело со средней величиной σ , выражаемой уравнением

$$\sigma = -\frac{1}{3} R^{-3} (2\chi_{\parallel} - \chi_{\perp} - \chi_{\perp}) \quad (8.36)$$

В соответствии с уравнением (8.36), если восприимчивость изотропна (т. е. если $\chi_{\parallel} = \chi_{\perp}$), то диамагнитные вклады соседнего атома в экранирование интересующего нас ядра отсутствуют. Например, в CH_4 $\chi_{\parallel} = \chi_{\perp}$, и на сдвиг протона не влияют ни углерод, ни связи $\text{C}-\text{H}$. В молекуле НХ вклад в экранирование протона со стороны X создается за счет того, что $\chi_{\parallel} \neq \chi_{\perp}$. Возникает вопрос, какую величину следует использовать в качестве R в уравнениях (8.35) и (8.36), поскольку неизвестно, возникает ли восприимчивость на отдаленном атоме или на связи. Этот вопрос нельзя назвать естественным, он вызван произвольным делением молекулярной восприимчивости на части, соответствующие различным атомам в молекуле. Несмотря на такое упрощение, данный подход имеет определенную ценность и часто позволяет выбрать атом или центр связи в качестве точки отсчета R .

Если в молекуле доминируют парамагнитные вклады, можно использовать те же самые уравнения, но знак χ должен быть положительным, т. е. стрелка у X на рис. 8.27,б должна иметь противоположное направление. Теперь, как мы видели из расчетов матричных элементов для F_2 , парамагнитные вклады со стороны X (или связи $\text{H}-X$) должны быть равны нулю для ориентации, при которой связь $\text{H}-X$ параллельна полю, и иметь максимальное значение для перпендикулярной ориентации. Таким образом, парамагнитный член характеризуется очень высокой анизотропией и часто доминирует в анизотропных вкладах соседнего атома в протонные сдвиги. Обратимся к рис. 8.27,б и изменим направление стрелок для этого парамагнитного эффекта у X . Парамагнитный эффект у X есть экранирование (диамагнитное) протона. При обсуждении дистанционного эффекта мы обозначали его в соответствии с направлением этого эффекта на отдаленном атоме. Если известны χ и χ_{\perp} , мы должны знать их знак и то, какой эффект доминирует. Такая информация трудно доступна, и при интерпретации протонных сдвигов необходимо качественно рассматривать как парамагнитные, так и диамагнитные эффекты соседнего атома.

Уравнения (8.34) и (8.35) применимы только в случае линейных моле-

кул. Для общего случая

$$\sigma = \frac{1}{3} R^{-3} [(1 - 3\cos^2 \theta_x) \chi_{xx} + (1 - 3\cos^2 \theta_y) \chi_{yy} + (1 - 3\cos^2 \theta_z) \chi_{zz}] \quad (8.37)$$

где χ_{xx} , χ_{yy} и χ_{zz} — значения тензора восприимчивости вдоль трех главных осей, а θ_x , θ_y и θ_z соответствуют углам между этими осями и линией, проведенной от центра исследуемого атома до центра атома или связи, которые дают анизотропные вклады. Такой угол показан на рис. 8.28, где демонстрируется влияние соседнего атома иода в молекуле симметрии

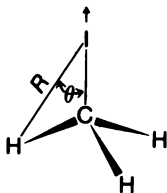


Рис. 8.28. Параметры θ и R уравнения (8.37).

χ_{zz} взята вдоль оси третьего порядка и $\chi_{xx} = \chi_{yy}$. Если $\chi_{xx} \neq \chi_{yy} \neq \chi_{zz}$, мы можем выбрать нашу систему координат таким образом, чтобы радиус-вектор R лежал в плоскости yz (или xz). Тогда уравнение (8.37) можно переписать в виде

$$\sigma = \frac{1}{3} R^{-3} (2\Delta\chi_1 - \Delta\chi_2 - \Delta\chi_1 3\cos^2 \theta_z) \quad (8.38)$$

где $\Delta\chi_1 = \chi_{zz} - \chi_{yy}$, а $\Delta\chi_2 = \chi_{zz} - \chi_{xx}$. Если молекула аксиально-симметрична, $\chi_{zz} \neq \chi_{xx} = \chi_{yy}$ и уравнение (8.38) превращается в уравнение (8.39):

$$\sigma = \frac{1}{3} R^{-3} (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) (1 - 3\cos^2 \theta_z) = \frac{1}{3} R^{-3} \Delta\chi (1 - 3\cos^2 \theta_z) \quad (8.39)$$

Значения $\Delta\chi$ для различных связей можно найти в литературе.

8.15. МЕЖАТОМНЫЕ КОЛЬЦЕВЫЕ ТОКИ

Межатомные кольцевые токи возникают в циклических сопряженных системах. Вызванная полем циркуляция электронов происходит по замкнутому контуру вокруг кольца и охватывает ряд атомов. Как и при циркуляции электронов в проводнике, этот эффект приводит к возникновению магнитного момента. Вектор момента, индуцированного в центре кольца, по направлению противоположен вектору напряженности магнитного поля, но в бензоле, например, магнитные линии у протонов параллельны

приложенному полю, и, как показано на рис. 8.29, протоны дезэкранированы. Этим объясняется значительное смещение в слабое поле спектральных линий, обусловленных поглощением протонов в бензоле [43].

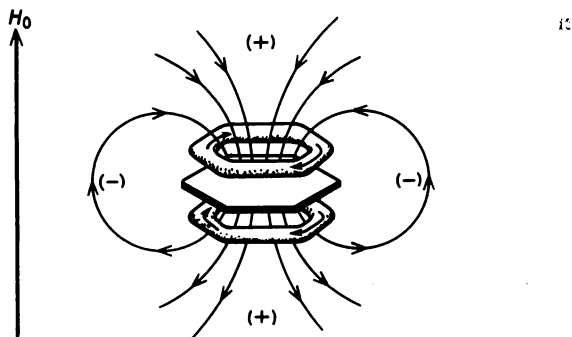


Рис. 8.29. Кольцевые токи в бензоле.

Джонсон и Бови [43] рассчитали вклады кольцевых токов в химический сдвиг протона, расположенного в любой точке относительно бензольного кольца.

8.16. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО СДВИГА

Предыдущее и последующее обсуждения позволяют сделать одно важное обобщение, а именно: величина химического сдвига не является надежной характеристикой электронной плотности на исследуемом ядре, поскольку на величину δ влияют многие эффекты. В настоящий момент следующий шаг — количественный квантовомеханический расчет экранирования — выглядит труднорешаемой задачей. Напомним, что, согласно данным, приведенным в предыдущей главе, связь химического сдвига с $J_{\text{H-C-H}}$ является грубым указанием величины и знака анизотропного эффекта соседнего атома. Для систем, которые нельзя описать с помощью этого эмпирического соотношения, анизотропные вклады соседнего атома привлекают в том случае, когда необходимо объяснить различие между измеряемой величиной δ и величиной, ожидаемой на основе химического поведения молекулы. Если наблюдаемый сдвиг отличается от ожидаемого, исследуют свойства молекулы, чтобы выяснить, какое из них в состоянии объяснить наблюдаемое расхождение.

Поясним это обсуждение на нескольких примерах. Величина δ для HCl (в газовой фазе) указывает, что протон в этом соединении экранирован в большей степени, чем в метане. Этот результат находится в противоречии с большим формальным положительным зарядом на протоне HCl, чем на протонах CH₄. Таким образом, локальный диамагнитный эффект этот факт не объясняет. Не следует также ожидать, что для протона будет иметь большое значение локальный парамагнитный эффект. Поскольку

HCl — линейная молекула, характеризующаяся цилиндрической симметрией относительно связи водород — хлор, парамагнитного вклада в химический сдвиг протона со стороны соседнего атома следует ожидать лишь в том случае, когда ось молекулы перпендикулярна направлению приложенного поля, а не тогда, когда она параллельна полю. В результате протон в HCl будет экранирован за счет парамагнитного анизотропного эффекта соседнего атома, при этом будет наблюдаться парамагнитное дезэкранирование X. Рассматривая HCl, мы видим, что экранирование за счет эффекта соседнего атома больше по величине и противоположно по

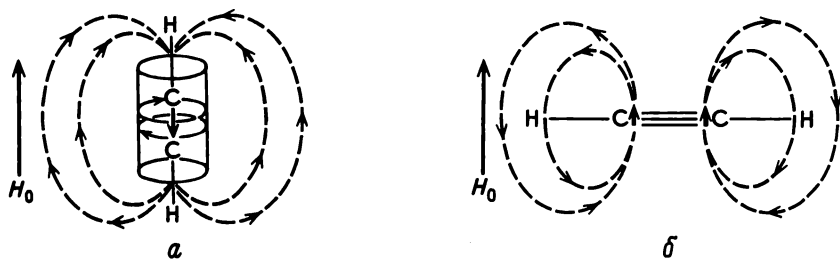


Рис. 8.30. Вклады в экранирование в ацетилене.

a — диамагнитный вклад на атоме углерода с максимальной величиной для показанной ориентации; *б* — парамагнитный вклад на атоме углерода с максимальной величиной для показанной ориентации.

знаку локальному (у протона) диамагнитному эффекту, связанному с электроотрицательностью атома, соединенного с атомом водорода, и оттягиванием электронов с орбиталей водорода. Анизотропный эффект соседнего атома определяет разность в химических сдвигах между CH_4 и HCl.

В ряду HF, HCl, HBr и HI величина парамагнитного вклада соседнего атома $\Delta\sigma_p$, вызывающего анизотропию, возрастает с увеличением атомного номера галогена. Такая закономерность обусловлена снижением разности энергий между основным и возбужденным состояниями ΔE , что благоприятствует смещению основного и возбужденного состояний под действием поля в соединениях с большими атомными номерами. Из уравнения Рамзея следует, что парамагнитный вклад в $\Delta\sigma$ пропорционален $-1/\Delta E$.

Формальный положительный заряд на протоне растет в ряду $\text{C}_2\text{H}_6 < \text{C}_2\text{H}_4 < \text{C}_2\text{H}_2$. Величины δ увеличиваются в ряду $\text{C}_2\text{H}_6 < \text{C}_2\text{H}_2 < \text{C}_2\text{H}_4$, указывая тем самым на ослабление экранирования протона. Ацетиленовый протон экранирован сильнее, чем следовало бы ожидать из его кислотности. Экранирование можно отнести за счет двух эффектов: 1) Дистанционного диамагнитного экранирования вследствие циркуляции электронов в тройной связи (рис. 8.30, *a*). (Этот эффект максимален, когда ось молекулы направлена по полю, и мы относим его к диамагнитному эффекту, поскольку момент, возникающий вследствие циркуляции электронов, по направлению противоположен приложенному полю. Напоминаем, что парамагнитный вклад для такой ориентации равен нулю, но

имеет максимальное значение, если ось перпендикулярна полю.) 2) Дистанционного парамагнитного экранирования вследствие подмешивания возбужденных состояний (рис. 8.30,б). Оба дистанционных эффекта, парамагнитный и диамагнитный, влияют на $\Delta\chi$ таким образом, как если бы

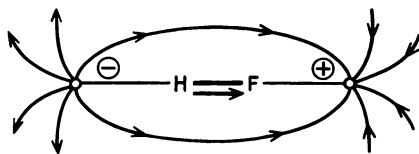


Рис. 8.31. Молекула HF в электрическом поле. (+ и — указывают направление электрического поля, а жирная стрелка — поляризацию полем связывающей электронной плотности.)

они обеспечивали экранирование протона. Измеряемый протонный химический сдвиг ацетилена относительно этана объясняется дистанционными диамагнитным и парамагнитным вкладами, обусловленными тройной связью.

Даже в тех системах, где наблюдаемый протонный сдвиг определяет локальный диамагнитный член, можно привести альтернативные объяснения наблюдаемой картины. В дополнение к тенденциям в изменении заселенности 1s-орбитали водорода, являющихся следствием электроотрицательности присоединенной к атому водорода группы, Букингем [44а] для объяснения изменений в электронной плотности атома водорода

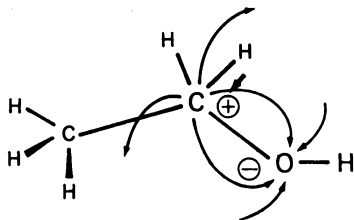


Рис. 8.32. Влияние электрического поля в молекуле этанола.

предложил модель электрического поля. На рис. 8.31 связь H — F находится в электрическом поле, для которого указаны линии напряженности. Жирная стрелка указывает направление, в котором искажается связывающая электронная плотность, стремящаяся уйти из области отрицательного поля. Если поле фиксировано, вращение молекулы усредняет этот эффект до нуля. Однако если электрическое поле обусловлено электрическим диполем молекулы (т.е. полярной функциональной группой), оно не усредняется при вращении, и в результате может произойти искажение связывающей электронной плотности. Этот эффект проиллюстрирован на рис. 8.32 для молекулы этанола, где электрическое поле полярной связи C — O дезэкранирует протон метиленовой группы. Жирная стрелка указывает смещение электронной плотности связи C — H, вызванное полярностью связи C — O. Вклад [44] в экранирование протона за счет этого

эффекта σ_i выражается уравнением

$$\sigma_E = 2 \cdot 10^{-12} E_z - 10^{-18} E^2 \quad (8.40)$$

где E_z — z -компонента полного электрического поля E , направленного вдоль связи C — H. Эту модель с успехом использовали для интерпретации изменений химических сдвигов в ряду кислот, взаимодействующих с рядом оснований Льюиса за счет образования водородной связи [45].

Дополнительным осложнением, возникающим при измерении химического сдвига соединения, является эффект реакционного поля [44а], обусловленный растворителем, в котором растворено это соединение. Суть его в экранировании интересующего нас протона полем растворителя, которое индуцируют диполи растворенного вещества. Рассмотрим полярную молекулу растворенного вещества в клетке растворителя. Молекула растворенного вещества индуцирует дипольный момент в растворителе, который создает реакционное поле в центре клетки. При вращении молекулы растворенного вещества реакционное поле меняется, поэтому этот эффект до нуля не усредняется. Количественно учесть его трудно. Сделаем несколько допущений, которые позволяют определить порядок его величины и показать, как нужно выбирать растворитель, чтобы свести этот эффект до минимума. Картину значительно упрощает допущение (очень грубое по сути), которое сводит клетку растворителя к сфере, окруженной гомогенной, поляризуемой непрерывной средой с диэлектрической проницаемостью ϵ . Вектор реакционного поля \mathbf{R} тогда параллелен вектору дипольного момента растворенного вещества, а величина напряженности этого поля выражается [44а] уравнением

$$\mathbf{R} = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 2,5} \frac{\boldsymbol{\mu}}{\alpha} \quad (8.41)$$

где α — поляризуемость сферы, а $\boldsymbol{\mu}$ — дипольный момент молекул растворителя. Вклад в экранирование данного протона выражается формулой

$$\sigma_{RF} = -3,0 \cdot 10^{-12} |\mathbf{R}| \cos \varphi \quad (8.42)$$

где φ — угол между вектором связи (например C — H) и дипольным моментом молекулы. Эффект реакционного поля в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью сводится до минимума.

Ввиду существования многих вкладов в экранирование, описанных выше, даже качественная интерпретация протонных химических сдвигов представляет собой очень сложную задачу. В случае химических сдвигов ^{13}C и ^{19}F преобладание локального парамагнитного члена вносит такие большие изменения в сдвиги ряда исследуемых молекул, что по сравнению с ними эффекты реакционного поля и анизотропии соседнего атома имеют небольшое значение [46]. Качественная интерпретация сдвигов в этих соединениях проходит со значительно большим успехом [47]. В любом случае проблема не проста, особенно с количественной точки

зрения. Изменения в средней энергии возбуждения, одноцентровые и двухцентровые члены при описании задачи с помощью молекулярных орбиталей—все это оказывает большое влияние на сдвиг [48—50], в результате чего возникает ситуация, когда параметров, влияющих на измерение, значительно больше наблюдаемых. Отсылаем читателя к работам [46—49], в которых сделана попытка рационализации таких данных.

8.17. ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ ОПТИЧЕСКИХ ИЗОМЕРОВ

Химические сдвиги аналогичных атомов в двух различных энантиомерах идентичны. Однако в диастереомерах наблюдается различие в химических сдвигах, как и во многих других их физических свойствах. Этот факт дает определенные выгоды при использовании метода ЯМР для определения оптической активности [50]. Например, если добавить смесь

d, *l*-изомеров окиси фосфина $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3$ к разрешающему

растворителю $d\text{-C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{OH})(\text{H})(\text{CF}_3)$ (2,2,2-трифтор-1-фенилэтанола), связан-

ные водородной связью аддукты будут диастереомерами с химическими сдвигами протонов метильной группы, отличающимися на 1,4 Гц. Эти линии можно проинтегрировать и получить относительное содержание *d*, *l*-изомеров в окиси фосфина. При нужном разрешении об оптической чистоте продукта можно судить по отсутствию одной из линий. Эксперимент можно провести также и в инертном растворителе в присутствии достаточно большого избытка оптически чистого реагента, чтобы гарантировать практически полное комплексообразование исследуемого вещества. Поскольку разность сдвигов наблюдается в условиях, когда *d*- и *l*-формы практически полностью закомплексованы, то она должна быть обусловлена различием в анизотропных вкладах в диастереомерах соседнего атома.

МЕХАНИЗМЫ СКАЛЯРНОГО СПИН-СПИНОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

8.18. ПРИРОДА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ [51]

В гл. 7 и при обсуждении эффекта Оверхаузера мы упоминали, что в различных молекулах существуют различные вклады в величину константы спин-спинового взаимодействия. Влияние на скалярное взаимодействие *J* осуществляется через электронную плотность молекулы и, сле-

довательно, не усредняется до нуля при вращении молекулы в растворе. Рассмотрим три вклада в спин-спиновое взаимодействие:

- 1) спин-орбитальные эффекты;
- 2) дипольное или косвенное взаимодействие или взаимодействие через пространство;
- 3) контактное взаимодействие Ферми.

Следует подчеркнуть, что все три эффекта передаются через электронную плотность молекулы.

Спин-орбитальные эффекты учитывают возмущение, которое вызывает ядерный спиновый момент, действующий на орбитальные магнитные моменты электронов, вращающихся вокруг ядра. Магнитное поле ядерного диполя ядра с $I = 1/2$, которое мы пометим, например, как В, взаимодействует с орбитальным угловым моментом соответствующего электрона, вращающегося вокруг В, по-разному для $m_I = +1/2$ и $m_I = -1/2$, вызывая изменение магнитного поля за счет орбитального вклада этих электронов. Новое поле, создаваемое электроном на В, дает поле на ядре А, сигнал которого расщепляется в зависимости от того, равен ли m_I у В $+1/2$ или $-1/2$. В результате происходит расщепление сигнала ЯМР ядра А. Гамильтониан для взаимодействия с В, которое ощущает на себе ядро А, имеет вид

$$g_N \beta_N \beta_e \frac{2 \hat{L} \cdot \hat{I}}{r^3} \quad (8.43)$$

где \hat{L} — оператор электронного орбитального углового момента, \hat{I} — оператор ядерного спинового момента, а r — расстояние между А и В.

Дипольное взаимодействие, часто называемое косвенным взаимодействием, аналогично классическому взаимодействию двух магнитных стрелок разной полярности. Поскольку классическая ситуация проще, мы рассмотрим ее в первую очередь. Очень важно, чтобы вы полностью поняли механизм этого взаимодействия, поскольку при последующем изложении мы будем сталкиваться со многими явлениями, в которых этот тип взаимодействия имеет существенное значение. Энергия классического взаимодействия E двух магнитных моментов (поемим их μ_e и μ_N) выражается в виде

$$E = \frac{\mu_N \cdot \mu_e}{r^3} - \frac{3(\mu_N \cdot r)(\mu_e \cdot r)}{r^5} \quad (8.44)$$

где r — радиус-вектор от μ_e до μ_N , а r — расстояние между двумя моментами.

Механизм косвенного дипольного взаимодействия состоит в поляризации плотности спаренного электрона в молекуле под действием ядерного момента. Поляризация электронной плотности зависит от того, равен ли m_I $+1/2$ или $-1/2$, и второе ядро ощущает через пространство изменение электронного момента. Заменяя μ_e на $-g\beta\hat{S}$ для электронного магнитного момента и μ_N на $g_N\beta_N\hat{I}$ для ядерного момента, полу-

чаем гамильтониан дипольного взаимодействия:

$$\hat{H} = -g\beta g_N \beta_N \left\{ \frac{\hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{S}}}{r^3} - \frac{3(\hat{\mathbf{I}} \cdot \mathbf{r})(\hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right\} \quad (8.45)$$

Взаимодействие электронного спинового и ядерного спинового моментов поляризует спин в тех частях молекулы, которые находятся вблизи ядра В, сигнал которого расщепляется. Если этот эффект усреднить по

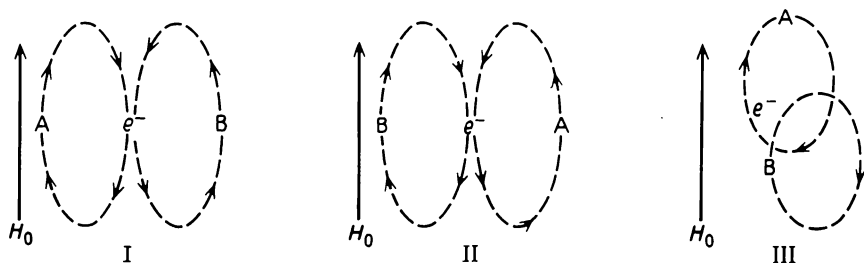


Рис. 8.33. Косвенное дипольное взаимодействие ядерных моментов В и А для различных ориентаций молекулы.

полной волновой функции, поле на В изменится, и это поле изменившейся электронной плотности действует непосредственно через пространство на ядро А, сигнал которого расщепляется. Направление эффекта зависит от величины m_I ядра В, и таким образом он влияет на J ядра А.

Важным моментом является то, что это косвенное дипольное взаимодействие ядра В и плотности спаренного электрона, меняющее электронный момент, влияющий на А, не усредняется до нуля при вращении молекулы [рис. 8.33 (I)], где для В $m_I = +1/2$. На рис. 8.33 показаны три разные ориентации молекулы. Линии поля момента у ядра В действуют на момент электрона. Линии поля, связанного с изменением момента электрона под действием ядра В, показаны у ядра А. Для всех трех изображенных ориентаций направление у А одно и то же.

Контактное взаимодействие Ферми — это последний тип взаимодействия, который мы рассмотрим для молекул, быстро вращающихся в растворе. В этом случае происходит прямое взаимодействие ядерного спинового момента с электронным спиновым моментом, в результате чего увеличивается вероятность нахождения у ядра В электрона, спин которого направлен в противоположную сторону относительно спина ядра. Поскольку спины электронов связи спарены, небольшое увеличение вероятности нахождения электрона со спином одного направления около В приводит к увеличению вероятности нахождения электрона с противоположно направленным спином около А, что показано на рис. 8.34. Таким образом, А получает информацию о спине ядра В; поскольку при $m_I = +1/2$ и $-1/2$ эффект у А имеет противоположные на-

правления, он дает свой вклад в величину J . В результате происходит прямое взаимодействие ядерного спинового и электронного спинового моментов, $a\hat{I} \cdot \hat{S}$, где a — константа взаимодействия.

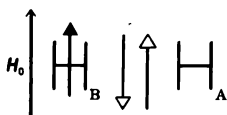


Рис. 8.34. Антипараллельное расположение ядерного момента (стрелка с зачерненным наконечником) и электронного спинового момента (стрелка со светлым наконечником).

Если для простоты положим, что спин ядра квантован на ось z , то этот эффект можно описать более детально. Тогда гамильтониан контактного взаимодействия будет иметь вид

$$\hat{H}_A = \frac{8\pi}{3} g\beta g_N \beta_N \hat{I}_{zB} \hat{S}_{zB} \quad (8.46)$$

где \hat{S}_{zB} зависит от обоих электронов 1 и 2 у ядра B , что можно представить как

$$\hat{S}_{zB} = \hat{S}_{z1} \delta(r_1 - r_B) + \hat{S}_{z2} \delta(r_2 - r_B) \quad (8.47)$$

Здесь r_B — радиус ядра, а r_1 — расстояние между ядром B и электроном. Символ $\delta(r_1 - r_B)$ обозначает дельта-функцию Дирака, которая равна нулю, если только электрон 1 не находится у ядра B . Таким образом, если в связывании двух атомов участвуют p -орбитали, на ядрах будут узлы, и соответствующий член в уравнении (8.47) должен быть равен нулю. Поэтому сообщалось о корреляциях J с долей s -характера связи в случае молекул, в которых доминирует контактное взаимодействие Ферми.

Механизм развязки спинов в σ -связи включает индуцированное полем смешивание основного и возбужденного состояний. Теория возмущений дает

$$J = - \left(\frac{8\pi}{3} g\beta g_N \beta_N \right)^2 \sum_n \frac{\langle 0 | \hat{S}_{zA} | n \rangle \langle n | \hat{S}_{zB} | 0 \rangle + \langle 0 | \hat{S}_{zB} | n \rangle \langle n | \hat{S}_{zA} | 0 \rangle}{E_n - E_0} \quad (8.48)$$

В молекуле H_2J_{H-H} (оцененная из J_{H-D}) согласно экспериментальным данным равна 280 Гц, из нее 200 Гц обусловлены контактным взаимодействием Ферми, 20 Гц — дипольным взаимодействием и 3 Гц — спин-орбитальным эффектом. Как правило, полагают, что вклад контактного взаимодействия Ферми определяет величину большинства констант взаимодействия, в которых участвует водород, например $^1J_{^{13}C-H}$, $^2J_{Sn-H}$ и т. д.

ЯМР В ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВАХ И ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

8.19. ПРЯМОЕ ДИПОЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Начнем этот раздел с рассмотрения прямого диполь-дипольного взаимодействия двух ядер, для чего будем исходить из *фиксированной ориентации* двух атомов водорода в молекуле относительно внешнего поля, как это показано на рис. 8.35. Штриховой линией изображена ось, связывающая ядра двух атомов водорода, жирная стрелка указывает ориентацию

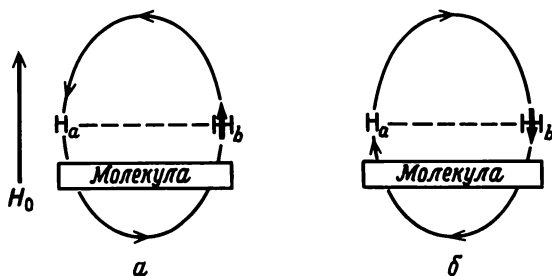


Рис. 8.35. Прямое дипольное взаимодействие двух атомов водорода в молекуле.

ядерного момента на b относительно поля, а изогнутая стрелка изображает линии поля, обусловленные ядерным моментом. Мы видим, что при данной фиксированной ориентации молекулы в результате действия двух различных полей, создаваемых b в спектре ЯМР, должны наблюдаться две полосы. Этот пространственный эффект в отличие от того, что мы обсуждали в предыдущем разделе, никак не затрагивает электронную плотность молекулы. Расстояние между линиями определяется константой взаимодействия B^{dir} (где dir — прямое), которая может иметь очень большую величину: например, для двух протонов, отстоящих друг от друга на расстояние 1 Å, межъядерная ось которых направлена по полю, она составляет около 120 000 Гц.

Величина B зависит от положения межъядерной оси относительно поля. Математическое выражение для величины прямого дипольного взаимодействия двух ядер p и q , B_{pq}^{dir} , получают из выражения для напряженности магнитного поля, обусловленной точечным магнитным диполем (т.е. другим ядром), и выражения для потенциальной энергии точечного диполя (интересующего нас протона) в магнитном поле. Конечный результат имеет вид

$$B_{pq}^{\text{dir}} (\text{Гц}) = -\frac{h}{4\pi^2} \gamma_p \gamma_q \frac{1}{2} \left[\frac{3 \cos^2 \theta_{pq} - 1}{r_{pq}^3} \right] \quad (8.49)$$

где θ_{pq} — угол между межъядерной осью и направлением внешнего поля. В случае сложной молекулы для каждой пары магнитных ядер образца существует свое значение B^{dir} .

В обычном растворителе любая ось, соединяющая два ядра, имеет произвольную ориентацию относительно направления внешнего поля и прямое диполь-дипольное взаимодействие усредняется до нуля. Поскольку косвенное взаимодействие осуществляется через электронную плотность молекулы, то в растворителе оно до нуля не усредняется. Однако прямое диполь-дипольное взаимодействие осуществляется через пространство, оно описывается уравнением (8.49) и усредняется для произвольной ориентации межъядерной оси.

8.20. ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ МЕТОДОМ ЯМР

В монокристалле межъядерные оси Н — Н молекулы имеют фиксированную ориентацию относительно направления приложенного поля, и B^{dir} не усредняется. В соответствии с уравнением (8.49) при изучении угловой зависимости B^{dir} при различных ориентациях монокристалла можно решить совместные уравнения для $1/r^3$ и найти величину и направление межъядерных осей Н — Н. К сожалению, очень редко число протонов в кристалле достаточно мало для этой цели и они отстоят достаточно далеко друг от друга, чтобы можно было разрешить спектральные линии и определить B^{dir} . Как правило, спектры твердых веществ содержат очень широкие, плохо разрешаемые линии, обусловленные прямым дипольным взаимодействием протонов в молекуле и с протонами молекул окружения. Однако структурную информацию из уширенных резонансных линий монокристаллов или поликристаллов можно получить с помощью так называемого метода вторых моментов [52]. Вторым моментом называется среднее квадратичное ширины $(\overline{\Delta H})^2$, измеряемой от центра резонансной линии. Центр резонансной линии соответствует среднему магнитному полю, как это видно из уравнения

$$H_{\text{av}} = \int_0^{\infty} H f(H) dH \quad (8.50)$$

где $f(H)$ — нормированная форма линии. Второй момент находят тогда по уравнению

$$(\overline{\Delta H})^2 = \int_0^{\infty} (H - H_{\text{av}})^2 f(H) dH \quad (8.51)$$

Его можно рассчитать графическим путем из формы наблюдаемой линии. Большинство наблюдаемых линий имеют форму кривой Гаусса и описываются выражением

$$f(H) = \frac{1}{\Delta H \sqrt{2\pi}} e^{-\{(H - H_{\text{av}})^2 / 2(\overline{\Delta H})^2\}} \quad (8.52)$$

Второй момент рассчитывают путем интегрирования аналитического выражения, полученного из уравнений (8.51) и (8.52). Обычно $(\overline{\Delta H})^2$ определяют непосредственно из экспериментальной кривой. В качестве центра линии выбирают H_{av} . Спектр делят на равные инкременты H_1, H_2, \dots, H_n . Площадь инкремента $H_{av} - H_1$ получают путем использования правила Симпсона или какого-нибудь другого метода и умножают ее на квадрат разности между H_1 и H_{av} . Эту операцию повторяют для инкремента $H_1 - H_2$ и так далее, пока не будет пройдена вся полоса. Второй момент представляет собой сумму этих величин, деленную на площадь всей полосы (для нормировки), т.е.

$$(\overline{\Delta H})^2 = \frac{\int_0^{\infty} (H - H_{av})^2 f(H) dH}{\int_0^{\infty} f(H) dH}$$

Второй момент для монокристалла связан с r и θ , определенными в предыдущем разделе, выражением

$$(\overline{\Delta H})^2 = \frac{3}{4} g_N^2 \beta_N^2 I(I+1) \left(\frac{1}{n} \right) \sum_{jk} \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta_{jk})^2}{r_{jk}^6} + \frac{1}{3} g_N'^2 \beta_N'^2 I'(I'+1) \left(\frac{1}{2} \right) \sum_{jf} \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta_{jf})^2}{r_{jf}^6} \quad (8.53)$$

где j и k относятся к n идентичным ядрам элементарной ячейки, находящимся в резонансе. Суммирование проводится по всем j ядрам элементарной ячейки и всем их соседям в кристалле, включая и находящиеся в ячейке. Индекс f относится к другим магнитным ядрам в кристалле, которые не находятся в состоянии резонанса.

Для порошкообразного образца уравнение (8.53) имеет вид

$$(\overline{\Delta H})^2 = \frac{3}{5} g_N^2 \beta_N^2 \left(\frac{1}{n} \right) I(I+1) \sum_{jk} \frac{1}{r_{jk}^6} + \frac{4}{15} g_N'^2 \beta_N'^2 \left(\frac{1}{n} \right) I'(I'+1) \sum_{jf} \frac{1}{r_{jf}^6} \quad (8.54)$$

Вывод этих уравнений приведен в работах [52—54], к которым мы и отсылаем читателя.

При решении задач с использованием метода вторых моментов проверяют различные возможные структуры. Для любого варианта структуры в уравнение (8.54) подставляют подходящие расстояния и рассчитывают вторые моменты. Эту операцию осуществляют для всех возможных структур и получаемые результаты сравнивают с экспериментальными данными. Таким образом можно исключить структуры, которые экспериментальным данным не удовлетворяют. Метод вторых моментов использовали для доказательства того, что нерастворимый белый осадок, образующийся в реакции NH_3 с HgCl_2 , представляет со-

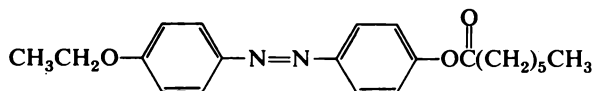
бой NH_2HgCl , а не $\text{NHg}_2\text{ClNH}_4\text{Cl}$ или $\text{XHgO}(1 - \text{X})\text{HgCl}_2 \cdot \text{NH}_3$ [55]. В случае более сложных молекул подобные исследования сочетали с изучением дейтерированных соединений. Магнитный момент дейтерона очень мал, и дипольным взаимодействием с участием дейтерия можно обычно пренебречь.

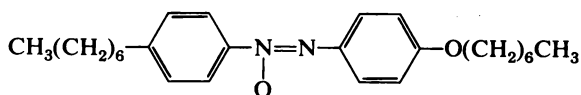
Для получения информации о движении молекул в твердых веществах применяли температурную зависимость второго момента. При непрерывном движении член $1 - 3 \cos^2 \theta_{jk}$ должен усредняться. Было показано, что при температуре ниже 90 К бензол фиксируется в твердом состоянии, а в интервале температур 120—280 К быстро вращается вокруг оси шестого порядка. Второй момент постепенно меняется от $9,7 \text{ Э}^2$ при температурах ниже 90 К до $1,6 \text{ Э}^2$ при 120 К и далее сохраняет эту величину до 280 К. Величину изменения можно воспроизвести путем расчета второго момента для этих двух структур. Было установлено также вращение циклогексана вокруг оси S_6 . Метод вторых моментов обладает исключительно высокой чувствительностью, поскольку скорость вращения, необходимая для сужения линии, ненамного превышает резонансную частоту протона в поле напряженностью несколько эрстед, т. е. 10^4 Гц. Методом второго момента было обнаружено [56] вращение бензольного и циклопентадиенового циклов в дибензолхrome и ферроцене, а также вращение бензольного кольца в комплексе бензол — перхлорат серебра [57]. Из исследований [58] $(\text{Me}_3\text{SiNSiMe}_2)_2$ следует, что при 77 К метильная группа вращается вокруг связи Si — C и что это движение является в молекуле единственным. При комнатной температуре метильная группа вращается вокруг связи C — Si, группы $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ вращаются вокруг связи Si — N, а вся молекула в целом вращается вокруг молекулярной оси. Из температурной зависимости спектра можно получить термодинамические параметры для различных движений.

В тонком эксперименте Воу и сотр. [59, 60] использовали метод двойного резонанса и метод развязки для сужения резонансных линий твердых веществ. Путем изучения спектра ЯМР монокристалла как функции угла можно рассчитать шесть независимых элементов тензора экранирования. В растворе получается изотропный спектр, и можно измерить только среднюю величину следа тензора экранирования. Дополнительная информация, получаемая при исследованиях твердых веществ этими методами, способствует накоплению структурных данных, а также проверке квантовомеханических волновых функций.

8.21. ИССЛЕДОВАНИЯ ЯМР В РАСТВОРАХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Некоторые вещества, например





плавятся с образованием мутной жидкости, в которой есть области, характеризующиеся значительной упорядоченностью молекул. Образующаяся жидкость имеет свойства и жидкостей, и кристаллов. Такая жидкость характеризуется сильной анизотропией многих из ее свойств [61], но при дальнейшем нагреве она переходит в изотропную жидкость. Этот

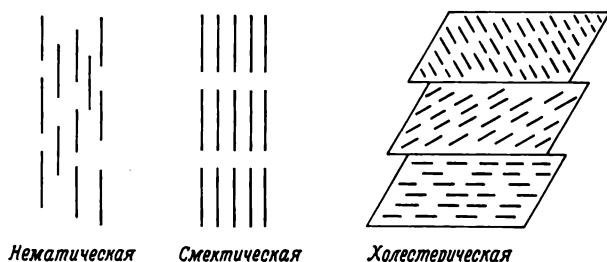


Рис. 8.36. Виды упорядоченных областей в жидком кристалле.

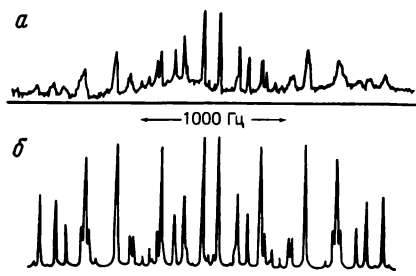
общий класс веществ получил название *термотропных жидких кристаллов* (т. е. полученных путем плавления твердого вещества). На рис. 8.36 схематически показаны три вида жидких кристаллов, различающихся по характеру упорядочения молекул в доменах, присутствующих в жидком образце. При наложении магнитного поля домены ориентируются по полю.

Спектры ЯМР молекул, образующих жидкий кристалл, состоят из очень широких резонансных линий неопределенного вида, причем эти линии иногда настолько широки, что их вообще не удается обнаружить. Причиной уширения линий является то, что молекулы вязкого растворителя содержат много атомов водорода, а существующее при этом большое число прямых диполь-дипольных взаимодействий Н — Н в частично упорядоченном растворителе не усредняется.

При растворении бензола в жидком кристалле, взятом в качестве растворителя, можно зарегистрировать спектр, показанный на рис. 8.37,а [62]. Он состоит из большого числа узких линий, которые растянуты приблизительно на 2400 Гц. Под узкими линиями бензола видны некоторые из широких сигналов растворителя. Таким образом, спектр бензола представляет собой нечто среднее между тем, что наблюдается в невязком растворителе (единственная узкая полоса) и в твердом состоянии (широкая полоса, растянутая в широком диапазоне поля). В изотропном растворителе разные оси молекул растворенного вещества могут произвольно ориентироваться относительно вектора магнитного поля с равной вероятностью, и B усредняется до нуля. Как упоминалось ранее, косвенные взаимодействия осуществляются через электронную плотность молекулы и до

нуля не усредняются. Если все ориентации осей относительно поля не являются равновероятными, вклад в поле на протоне со стороны каждого соседнего ядра зависит от ориентации ядерного момента соседа и от его положения относительно того ядра, сигнал которого мы наблюдаем.

Рис. 8.37. *a* — спектр ЯМР бензола в жидком кристалле; *б* — расчетный спектр.



В спектре твердого тела, где ядра фиксированы и где на поле протона любого вида влияет много протонов, появляется единственная очень широкая полоса. Теперь мы должны объяснить, почему спектр вещества, растворенного в жидком кристалле, характеризуется такими узкими линиями и почему этих линий так много.

В жидком кристалле некоторые ориентации молекул растворенного вещества более предпочтительны, чем другие (длинные оси выстраиваются в линию с длинной осью молекулы растворителя), поскольку магнитное поле стремится выстроить молекулы растворителя и растворенного вещества вдоль своего направления. Молекулы растворенного вещества диффундируют и вращаются в растворе настолько свободно, что вклад в B^{dir} со стороны растворителя или других молекул растворенного вещества отсутствует. Все взаимодействия являются внутримолекулярными. Вследствие быстрого вращения молекулы в спектре ЯМР наблюдаются узкие линии. Этих линий в спектре много, так как B_{pq}^{dir} [уравнение (8.49)] заметно влияет на положение резонансных линий вследствие того, что анизотропное движение не усредняет эту величину до нуля. Каждый θ_{pq} в уравнении (8.49) становится теперь несколько усредненной величиной для результирующей ориентации любой из соответствующих осей Н — Н в этой быстро и анизотропно вращающейся молекуле.

В бензоле, например, имеется шесть протонов, поэтому для его описания необходима матрица всех возможных комбинаций шести спинов (например, базисом являются $\alpha\alpha\alpha\alpha\alpha\alpha$, $\alpha\alpha\alpha\alpha\beta$ и т.д.). Таким образом, мы имеем линии, соответствующие молекулам со всеми этими различными перестановками спинов с величинами B и J для всех пар атомов водорода. В результате часто получается спектр второго порядка, что еще больше усложняет наблюдаемую картину. Энергии такой системы описываются матрицей спинового гамильтониана, которая аналогична рассматриваемой при обсуждении спектров второго порядка, но вместо каждого J на диагонали находится теперь $J + 2B$, а вместо каждого недиагонального J мы имеем $J - B$. Эта задача решается путем нахождения величин J и

$B [J_{\text{орт(о)}}, J_{\text{мет(м)}}, J_{\text{пар(р)}}, B_o, B_m, B_p]$, которые воспроизводят экспериментальный спектр. Расчетный спектр показан на рис. 8.37,б. В случае бензола получаются следующие конечные значения (в Гц): $B_o = -639,5$, $B_m = -123,1$, $B_p = -79,93$, $J = 6,0$, $J_m = 2,0$ и $J_p = 1,0$.

Далее мы рассмотрим, как можно использовать эту информацию для получения данных о структуре. Если молекула жесткая, то значения r_{pq} будут фиксированы, и мы определим значение S_{pq} для любой оси pq как среднюю величину $(1/2) (3\cos^2\theta_{pq} - 1)$, что дает

$$B_{pq}^{\text{dir}} = \frac{-h}{4\pi^2} \gamma_p \gamma_q \frac{S_{pq}}{r_{pq}^3} \quad (8.55)$$

Если направление оси совпадает с направлением поля, S_{pq} равна 1. Если ось перпендикулярна полю, тогда $S_{pq} = -1/2$. Для произвольной ориентации $S_{pq} = 0$.

Если мы знаем S_{pq} , то из экспериментального значения B_{pq}^{dir} мы можем рассчитать r_{pq} и получить расстояния и геометрии молекул в растворе. В жесткой молекуле значения S_{pq} для различных осей должны быть связаны между собой. Взаимосвязь между осями и ориентацией молекулы в трехмерном пространстве можно описать с помощью тензора S .

Тензор S симметричен, имеет размерность 3×3 и не имеет следа, поэтому только пять его компонент из девяти независимы. Как следует из гл. 2, мы можем выбрать молекулярную систему координат, в которой указанный тензор приобретет диагональный вид. Если молекула обладает симметрией, система координат обычно соответствует осям симметрии; при этом число независимых элементов равно только двум. (Все недиагональные элементы являются нулями, а диагональные элементы не имеют следа, т. е. их сумма равна нулю.) Для молекулы с осью симметрии третьего или более высокого порядка $S_{xx} = S_{yy} = -(1/2) S_{zz}$, и существует только один независимый тензорный элемент. Отметим, что тензор S не зависит от r . В качестве примера рассмотрим молекулу *n*-дихлорбензола, изображенную на рис. 8.38. В этом случае можно измерить три константы диполь-дипольного взаимодействия. Незвестными являются два элемента тензора (ось третьего порядка отсутствует) и два расстояния, соответствующих двум сторонам треугольника, образуемого на рис. 8.38 B_p , B_m и $H - H$. Таким образом, мы располагаем тремя уравнениями с четырьмя неизвестными. Поэтому можно получить только отношения всех расстояний или, если мы зададимся одним из них, рассчитать другие расстояния. Случай, когда число неизвестных на единицу больше числа известных параметров, весьма распространен для таких систем. Однако если даже для данной системы констант взаимодействия больше, чем число неизвестных, мы не можем получить единственное решение. Это можно увидеть, обратившись к уравнению (8.55). Для данных S и r , удовлетворяющих уравнению (8.55), мы можем умножить r на коэффициент, а S — на куб этого коэффициента и получить ту же самую величину B . Эта операция соответствует однородному растяжению структуры без какого-либо изме-

нения отношений между расстояниями. Несмотря на такое жесткое ограничение, все-таки из исследований ЯМР жидких кристаллов можно получить много информации. Подгонка в случае бензола показывает, что для интерпретации спектра нужны только три расстояния, поэтому это соединение в растворе должно иметь структуру правильного шестиугольника — результат, не вызывающий удивления. При изучении [63] спектра

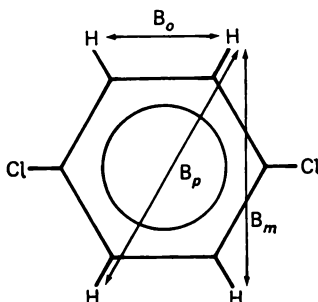


Рис. 8.38. B_{pq} -Взаимодействие в *p*-дихлорбензоле.

ЯМР *транс*- $[\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]$, находящегося в жидком кристалле, обсуждается влияние различных динамических процессов, протекающих в растворителе, на характер получающегося спектра. Поскольку фактор упорядочения S очень мал, наблюдается сильное перекрывание полос. Был разработан метод, в котором при спектральном анализе подбирали интенсивности полос. Отношение $r_{\text{gem}}/r_{\text{cis}}$ для протонов в координированном этилене согласуется со структурой, в которой связи $\text{C}-\text{H}$ отогнуты от металла. Если не учитывать динамического процесса, имеющего место в растворе (молекула этилена быстро вращается вокруг связи с платиной), структура этиленового фрагмента в растворе аналогична его структуре в твердом состоянии.

Если разности химических сдвигов рассматриваемых протонов велики и если снимаемые спектры имеют первый порядок, то их легко интерпретировать и непосредственно из спектра можно получить информацию относительно симметрии молекулы. Рассмотрим результаты, полученные [64] для $\text{Ru}_3(\text{CO})_9\text{C}_2\text{H}_6$, которые привели к структуре, показанной на рис. 8.39 наряду со спектром этой молекулы, наблюдаемой в жидком кристалле. Метильная группа быстро вращается вокруг оси связи $\text{C}-\text{C}$. Квартеры обусловлены тремя эквивалентными метильными протонами, расщепляющими сигналы трех мостиковых протонов, и наоборот. Три метильных протона благодаря быстрому вращению эквивалентны мостиковым гидридам. В фиксированной заторможенной конфигурации (т.е. когда CH_3 находятся против гидридов металла) гидридные протоны должны расщепляться под действием совокупности двух эквивалентных протонов и одного неэквивалентного метильного протона, что приводит к шести линиям в каждой триплетной компоненте, т.е. в общем к 36 линиям. Одна из двух групп триплетов возникает за счет прямого дипольного взаимодействия метильных протонов друг с другом, а второй триплет (линии в котором расположены более тесно) — за счет дипольного взаи-

модействия трех мостиковых гидридов друг с другом. Сигнал протона метильной группы может расщепляться под действием двух других протонов этой же группы, поскольку вследствие комбинации ядерных моментов $++$, $+-$, $-+$ и $--$ в различных молекулах этот протон находится в различных полях, так как молекула не подвергается изотропному

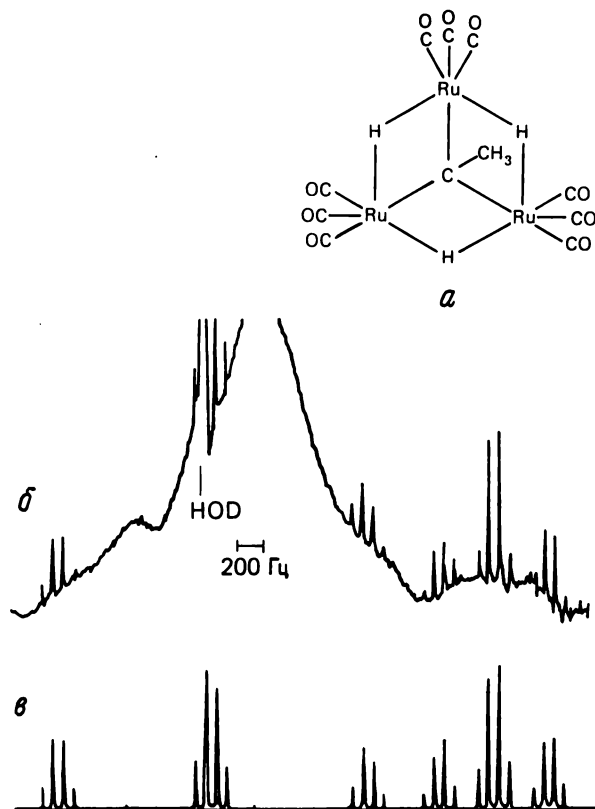


Рис. 8.39. a — структура $\text{Ru}_3(\text{CO})_9\text{C}_2\text{H}_6$; δ — экспериментальный спектр вещества в жидком кристалле (широкая полоса обусловлена жидким кристаллом); θ — расчетный спектр вещества в жидком кристалле. [Перепечатано с разрешения из работы Buckingham A. D. et al., J. Am. Chem. Soc., 95, 2732 (1973). Copyright by the American Chemical Society.]

вращению и прямое дипольное взаимодействие не усредняется до нуля. Константы взаимодействия больше в том случае, когда протоны, вызывающие расщепление, расположены ближе друг к другу.

Работа с жидкими кристаллами, в которой используются ядра, более тяжелые, чем ядра водорода (например, ^{13}C или ^{19}F), осложняется тем, что константы косвенного взаимодействия (J) зависят от ориентации и их нельзя простым образом приписать наблюдаемым взаимодействиям.

При наличии водород-водородного взаимодействия в анализе данных с помощью вычислительных машин используют изотропную величину из нормального решения ЯМР.

ПРИМЕНЕНИЯ И НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА НА ЯДРАХ ^{13}C

Краткое обсуждение ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{13}C , обозначаемого далее как СМР, позволит нам пересмотреть некоторые из принципов и явлений, речь о которых уже шла ранее, а также поговорить об их применениях. Для того чтобы вспомнить метод импульсного ЯМР с фурье-преобразованием (использование данных T_1 для отнесения резонансных линий) и ядерный эффект Оверхаузера, приводящий к усилению сигнала в спектре ЯМР на ядрах ^{13}C за счет развязки протонов, читатель должен обратиться к материалу предыдущей главы.

Интересно, каким будет выигрыш в соотношении сигнал — шум, если воспользоваться всеми теми методами, которые мы рассматривали ранее. Проведем это сопоставление для ^{13}C -спектра в условиях медленного прохождения при однократном прописывании спектра полосы CH_2 в ампуле диаметром 5 мм. В фурье-спектроскопии мультиплет сливается за счет двойного резонанса, что увеличивает указанное отношение вдвое. Ядерный эффект Оверхаузера дает нам коэффициент три, увеличение диаметра ампулы для образца — коэффициент четыре, накопление, осуществимое за то же самое время, приводит к 40-кратному выигрышу, а метод фурье-преобразования — к 10-кратному увеличению. Таким образом мы добьемся того, что отношение сигнала к шуму увеличится приблизительно в 10^4 . Стандартные спектры высокого разрешения органических соединений можно снять за 20 мин при 0,5 М концентрации раствора и за 20 ч при концентрации до 0,05 М.

Спектры СМР различных молекул зависят от локального парамагнитного члена, их регистрируют для различных видов соединений в широком интервале напряженностей магнитного поля. Сдвиги, наблюдаемые в данном диапазоне спектра, являются очень надежной характеристикой функциональных групп, присутствующих в молекуле, что можно видеть из корреляционной диаграммы, представленной на рис. 8.40. Тот факт, что данная углеродсодержащая функциональная группа (например, с атомами углерода в замещенном бензоле или в гетероцикле) дает очень характерный сдвиг, можно использовать для идентификации даже с большим успехом, чем в случае протонного магнитного резонанса [65, 66].

В спектрах больших органических молекул необходимо производить отнесение многих резонансных линий ^{13}C . Очевидно, что корреляционная диаграмма, представленная на рис. 8.40, не позволяет отнести все сигналы. Как упоминалось ранее, значительную помощь при отнесении могут ока-

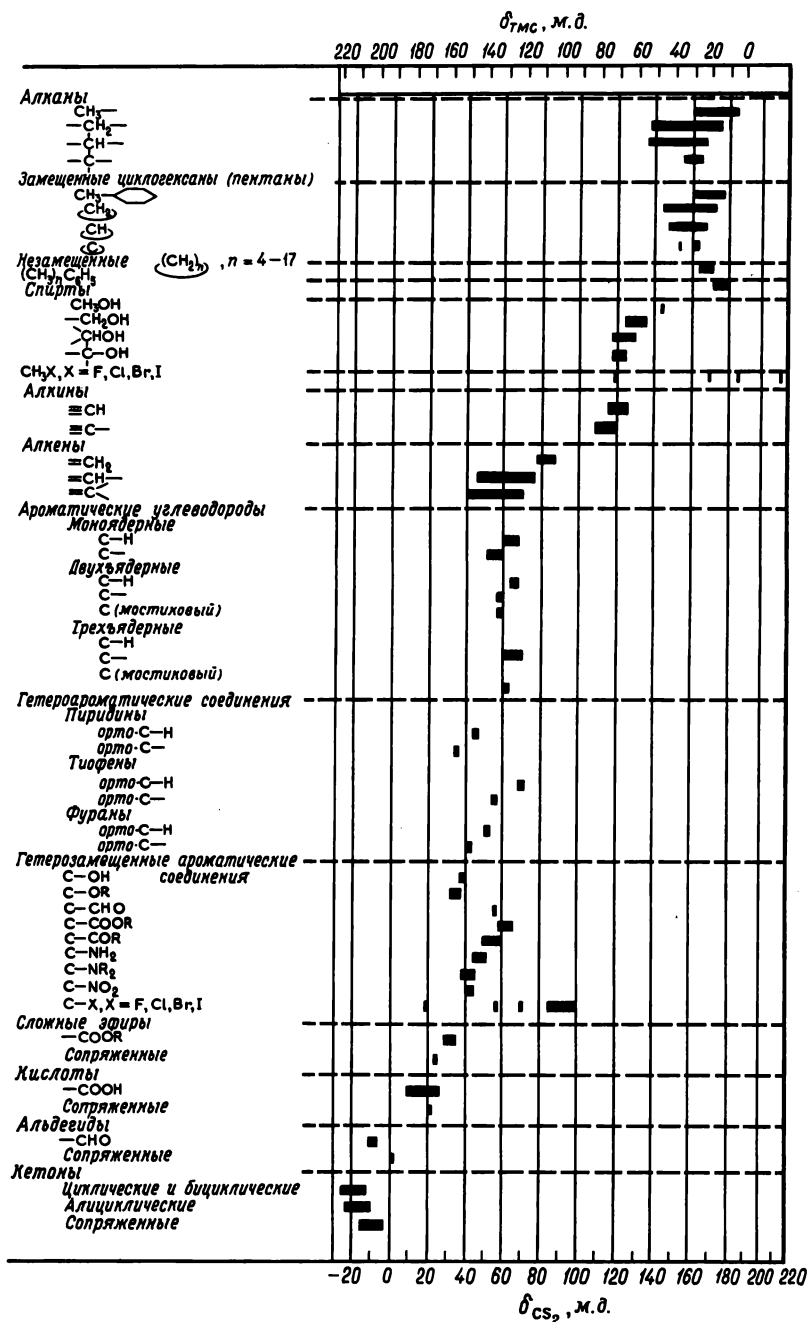


Рис. 8.40. ^{13}C -Корреляционная диаграмма. [Из работы Jensen R. K., Petrakis L. J. Mag. Res., 7, 106 (1972).]

зять результаты измерения T_1 . Существует и другой ценный метод, носящий название метода *неполной развязки*. Ранее говорилось о том, что при полной развязке протонов в эксперименте ЯМР наблюдается заметное усиление интенсивности сигнала (приблизительно в три раза) за счет ядерного эффекта Оверхаузера. Однако при этом теряется та информация, которую удастся получить относительно протонных расщеплений. Если используемая частота протонной развязки является внерезонансной по

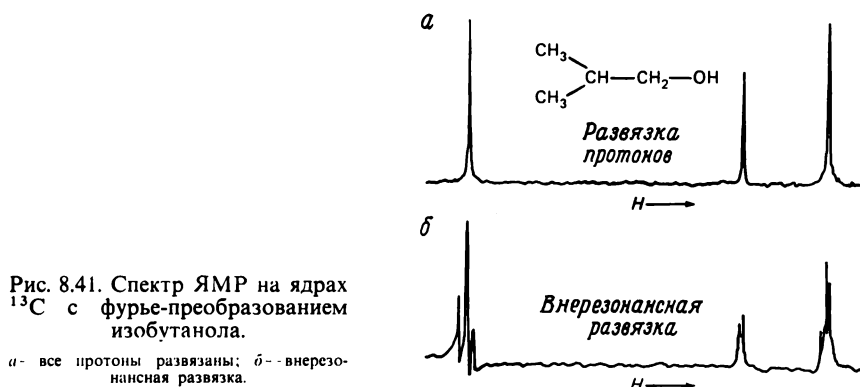


Рис. 8.41. Спектр ЯМР на ядрах ^{13}C с фурье-преобразованием изобутанола.

отношению к частотам исследуемых протонов, происходит только частичное слияние мультиплетов и некоторое усиление интенсивности за счет эффекта Оверхаузера. Получаемые константы взаимодействия ниже, чем наблюдаемые в случае спектра без какой-либо развязки, поэтому перекрывание мультиплетов в эксперименте с использованием внерезонансной частоты не столь велико и не мешает интерпретации. Однако для сильно взаимодействующих ядер можно получить ошибочную информацию [67]. Результаты такого эксперимента, проведенного с молекулой $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$, показаны на рис. 8.41. Триплетная структура полосы ^{13}C в слабом поле на рис. 8.41,б говорит о том, что этот сигнал обусловлен группой $-\text{CH}_2-$. Квартеты и дублеты отличить часто трудно, но в данном случае сигнал в сильном поле можно приписать группе $-\text{CH}_3$. Относительные интенсивности линий сильно искажены за счет релаксационных эффектов (т.е. отношение 1:2:1 не наблюдается) и поэтому их нельзя использовать для отнесения сигналов $-\text{CH}_3$. Поскольку основной вклад вергнуть насыщению, и тогда соответствующий ему сигнал исчезнет из спектра. В этих случаях в раствор следует ввести агент межмолекулярной релаксации, увеличивающий скорость релаксации и приводящий к появлению нормального спектра. В качестве такого агента успешно использовали парамагнитный комплекс *трис*-(ацетилацетоната) хром (III), обладающий низкой реакционной способностью [68].

Поскольку в карбонилах металлов нет протонов, эти соединения имеют очень большие величины T_1 ; при прописывании спектра для получения кривой спада свободной индукции берут небольшие углы отклонения $[\theta$ в уравнении (7.48)] и посылают импульсы через длительные промежутки. Часто при этом получают плохие спектры. Было показано, что величину T_1 удается резко уменьшить при добавлении парамагнитных комплексов, поскольку при движении через растворитель они генерируют большие флуктуирующие магнитные поля, которые приводят к очень эффективной релаксации T_1 . Для того чтобы определить, влияют ли парамагнитные частицы на химические сдвиги линий в спектрах СМР, необходимо изучить ряд спектров, снятых при различных концентрациях релаксационного агента. Додрелл и Оллерхенд [69] использовали оба эти метода для отнесения резонансных линий витамина B_{12} , кофермента B_{12} и других биоорганических соединений. С практической стороны отнесения линий в спектре СМР читатель может познакомиться в работе [69].

Другой интересный спектральный метод усиления интенсивности носит название метода *импульсной развязки* [70]. Если протонная развязка прекращается непосредственно перед разверткой поля, немедленно происходит взаимодействие $^{13}\text{C} - \text{H}$, но заселенность ядерных энергетических уровней равновесного состояния так быстро не достигается. Таким образом, за счет эффекта Оверхаузера интенсивность по-прежнему частично увеличена. Такой метод усиления интенсивности, включающий развязку, прекращение развязки, подачу импульса, накопление кривой спада свободной индукции и повторение процесса для всех импульсных циклов, дает корректные значения $J_{^{13}\text{C}-\text{H}}$.

Весьма интересно использовать СМР в качестве зонда, обнаруживающего меченые атомы, роль которых играют стабильные изотопы [71]. Поскольку сигналы СМР сильно зависят от местонахождения атома ^{13}C в молекуле, положение этого ядра часто легко определить без регистрации исчезновения изотопа во времени, необходимой в случае радиоактивных изотопов. Введение глицина, меченного ^{13}C , в копропорфирин-III с помощью пурпурной бактерии *Rhodopseudomonas spheroides* прекрасно иллюстрирует этот метод [71]. Указанные бактерии выращивают в среде, содержащей глицин, который на 93% мечен в α -положение ядрами ^{13}C . В получающихся порфиринах атомы ^{13}C находятся в α -положении пиррола и в мостиковых метиновых группах. Образование такого продукта согласуется с последовательностью реакций, предложенных для биосинтеза порфиринов. Если в качестве меченых атомов вводить ^{14}C и затем обратиться к радиохимическому анализу, то результаты будут иметь менее определенный характер, а времени потребуется больше. Продукт придется деструктировать на небольшие фрагменты для того, чтобы определить местонахождение радиоактивного ^{14}C . Существует много возможностей для применения подобного типа методов, которые основаны на введении в качестве метки атома ^{13}C . Одно из главных преимуществ использования меток ^{13}C в биологических системах заключается в том, что эта метка не возмущает конформацию биомолекулы, как это делает спиновая метка или парамагнитный зонд.

При исследовании методом СМР [72] меченого СО, связанного гемоглобином человека, можно зарегистрировать два отдельных сигнала — при 207,04 и 206,60 м. д. В результате исследования аномального гемоглобина, содержащего нормальные β -цепи и α -цепи, не образующие связь с СО, первая линия была приписана СО, связанному с α -цепью, а вторая — СО, связанному с β -цепью. В гемоглобине кролика были обнаружены три различных связывающих центра железа (II) [73], что позволило установить существование различных субъединиц гемоглобина.

В другом интересном способе использования СМР [74] измеряли T_1 для меченого ^{13}C гистидина, связанного отдельно с внутриклеточным и внеклеточным гемоглобином мыши. Внутриклеточные и внеклеточные величины T_1 отличались только на 25%, из чего следует, что вязкость внутриклеточной жидкости не является необычно высокой (по крайней мере в этой системе). Эта проблема была предметом ожесточенных споров.

При исследовании методом СМР молекулы со связью $^{13}\text{C} - ^{13}\text{C}$ наблюдается спин-спиновое расщепление. Отклонение интенсивности мультиплета от предсказываемой статистикой для биосинтеза может служить мерой корреляции при обогащении [75]. Такая информация имеет глубокий механистический смысл. Например, можно исследовать смесь дважды меченого и немеченого веществ. Ослабление взаимодействия $^{13}\text{C} - ^{13}\text{C}$ должно говорить о расщеплении этой связи при биосинтезе.

СМР широко использовали [76] для установления факта существования и определения структуры карбониевых ионов и карбокатионов в растворе. Обычно положительно заряженный углерод дезэкранирован по сравнению с аналогичным атомом углерода эталонного вещества, не несущим заряда, что вызывает индуктивное дезэкранирование в 5—15 м. д. соседнего атома.

Таблица 8.3

Химические сдвиги некоторых карбониллов металлов в спектрах ЯМР на ядрах ^{13}C

Комплекс	$\delta^{13}\text{C}$ карбонильной группы
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	— 191,6
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	— 212
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	— 211,3
$\text{Mo}(\text{CO})_6$	— 200,8
$\text{W}(\text{CO})_6$	— 191,4
$\text{V}(\text{CO})_6$	— 225,7
$\text{CrCr}(\text{CO})_3$	— 246,8
$\text{CrMn}(\text{CO})_3$	— 225,1
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PW}(\text{CO})_5$	— 221,3 <i>цис</i> ; — 216,5 <i>транс</i>
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{PW}(\text{CO})_5$	— 217,6 <i>цис</i> ; — 213,9 <i>транс</i>
$(\text{C}_p - \text{циклопентадиенил})$	

Опубликованы спектры СМР многих металлоорганических соединений [77—81]. Комплексообразование AgNO_3 с олефинами приводит [77] к сдвигам в 1—4 м.д., тогда как при координации олефинов с родием сдвиги достигают величины 30—110 м.д. [78]. Резонансные линии бензола в $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ сдвигаются приблизительно на 30 м.д. в сильное поле по сравнению со свободным бензолом, в то время как в случае связанного СО линии уходят в слабое поле при сопоставлении со свободным СО. Линии ^{13}C в диамагнитных карбонилах металлов относительно нечувствительны к заместителю и металлу (табл. 8.3) [77]. Интерпретация химических ^{13}C -сдвигов в металлоорганических соединениях была подвергнута критике Нортоном [82]. Недавно был проведен также тщательный анализ интерпретации сдвигов в других соединениях и суммированы результаты по расчету констант экранирования [83]. Интерпретация небольших различий в химических сдвигах весьма затруднительна [46—49, 80]. Были предложены согласующиеся между собой интерпретации, основанные на усилении дезэкранирования с увеличением обратного π -связывания металла с лигандом.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Slejko F.L., Drago R.S., Brown D.G., J. Amer. Chem. Soc., **94**, 9210 (1972).
2. Zumdahl S.S., Drago R.S., J. Amer. Chem. Soc., **89**, 4319 (1967).
3. Alexander S., J. Chem. Phys., **37**, 967 (1962); Rev. Mol. Physics, **24**, 74 (1957).
4. Johnson C.S., Adv. Mag. Res., **1**, 33 (1965).
5. Fano G., Rev. Mol. Physics, **24**, 74 (1957).
6. Zumdahl S.S., Drago R.S., Inorg. Chem., **7**, 2162 (1968).
7. a. Perry W.D., Drago R.S., Kildahl N.K., J. Coord. Chem., **3**, 203 (1974); 6. Kildahl N.K., Drago R.S., J. Amer. Chem. Soc., **95**, 6245 (1973).
8. Gutowsky H.S., Holm C.H., J. Chem. Phys., **25**, 1228 (1956).
9. Rogers M., Woodbrey J.C., J. Phys. Chem., **66**, 540 (1962).
10. Looney C., Phillips W.D., Reilly E.L., J. Amer. Chem. Soc., **79**, 6136 (1957).
11. Claeson G., Androes G., Calvin M., J. Amer. Chem. Soc., **83**, 4357 (1961).
12. Grunwald E., Loewenstein A., Meiboom S., J. Chem. Phys., **27**, 630 (1957).
13. Meiboom S., et al., J. Chem. Phys., **29**, 969 (1958) и ссылки в этой работе.
14. Muettterties E.L., Phillips D.W., J. Amer. Chem. Soc., **81**, 1084 (1959).
15. Patterson A., Jr., Ettinger R., Z. Elektrochem., **64**, 98 (1960).
16. Phillips W.D., et al., J. Amer. Chem. Soc., **81**, 4496 (1959).
17. Lipscomb W.N., Adv. Inorg. Chem. Radiochem., **1**, 132 (1959).
18. Graybill B.M., Ruff J.K., Hawthorne M.F., J. Amer. Chem. Soc., **83**, 2669 (1961).
19. Bennett M.J., Jr., et al., J. Amer. Chem. Soc., **88**, 4371 (1966); Cotton F.A., Accts. Chem. Res., **1**, 257 (1968).
20. a. Vrieze K., van Leeuwen P.W.N.M., Progr. Inorg. Chem., **14**, 1 (1971); 6. Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, ed. by Jackman L.M., Cotton F.A., Academic Press, New York, 1975.
21. Reeves I.W., Shaw K.N., Can. J. Chem., **48**, 3641 (1970).
22. Gutowsky H.S., Hoffman C.J., J. Chem. Phys., **19**, 1259 (1951).
23. Musher J.I., J. Amer. Chem. Soc., **94**, 5662 (1972) и ссылки в этой работе.
24. a. Klemperer W.G., J. Amer. Chem. Soc., **95**, 380 (1973) и ссылки в этой работе; 6. Jesson J.P., Meakin P., J. Amer. Chem. Soc., **96**, 5760 (1974).
25. Whitesides G.M., Mitchell H.L., J. Amer. Chem. Soc., **91**, 5384 (1969).
26. Shapley J.R., Osborn, J.A., Accts. Chem. Res., **6**, 305 (1973).
27. Jesson J.P., in Transition Metal Hydrides, ed. by Muettterties E.L., Marcel Dekker, New York, 1971.

28. Eaton S.S., Hutchison J.R., Holm R.H., Muetterties E.L., J. Amer. Chem. Soc., **94**, 6411 (1972).
29. Duffy D.J., Pignolet L.H., Inorg. Chem., **11**, 2843 (1972).
30. Робертс Дж. Д., Введение в анализ спектров ЯМР высокого разрешения (спин-спиновое взаимодействие).— М.: ИЛ, 1963.
31. Corio P.L., Chem. Revs., **60**, 363 (1960).
32. а. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, т. I.— М.: Мир, 1968.
б. Diehl P., Fluck E., Kosfeld R., eds., NMR Basic Principles and Progress, Vol. 5, Springer-Verlag, New York, 1971.
33. Callis C.F. et al., J. Amer. Chem. Soc., **79**, 2719 (1957).
34. Shoolery J.N., Disc. Faraday Soc., **19**, 215 (1955).
35. Ogg R.A., Jr., Ray J.D., Disc. Faraday Soc., **19**, 239 (1955).
36. Noggle J.H., Baldeschwieler J.D., Colburn C.B., J. Chem. Phys., **37**, 182 (1962).
37. Baldeschwieler J.D., Randall E.W., Chem. Rev., **63**, 82 (1963).
38. Maher J.P., Evans D.F., Proc. Chem. Soc., **1961**, 208; Turner D.W., J. Chem. Soc., **1962**, 847.
39. Faller J.W., in Determination of Organic Structures by Physical Methods, Vol. 5, ed. by Nachod F., Zuckerman J., Academic Press, New York, 1973.
40. Kennewell P.D., J. Chem. Educ., **47**, 278 (1970).
41. См., например, Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии.— М.: Мир, 1970.
42. а. Closs G.L. et al., J. Amer. Chem. Soc., **92**, 2183, 2185, 2186 (1970); б. Pine S.H., J. Chem. Educ., **49**, 664 (1972).
43. Johnson C.E., Bovey F.A., J. Chem. Phys., **29**, 1012 (1958) и ссылки в этой работе.
44. а. Buckingham A.D., Can. J. Chem., **38**, 300 (1960). б. Musher J.I. J. Chem. Phys., **37**, 34 (1962).
45. Slejko F.L., Drago R.S., J. Amer. Chem. Soc., **95**, 6935 (1973).
46. Lipscomb W.N. et al., J. Amer. Chem. Soc., **88**, 5340 (1966); Adv. Mag. Res., **2**, 137 (1966).
47. Gurka D., Taft R.W., J. Amer. Chem. Soc., **91**, 4794 (1969).
48. Prosser F., Goodman L., J. Chem. Phys., **38**, 374 (1963).
49. а. Karplus M., Das T.P., J. Chem. Phys., **34**, 1683 (1961). б. Pugmire R.J., Grant D.M., J. Amer. Chem. Soc., **90**, 697 (1968).
50. Pirkle W.H., Beare S.D., Muntz R.L., J. Amer. Chem. Soc., **91**, 4575 (1969); *ibid.*, **93**, 2817 (1971) и ссылки в этой работе.
51. а. Ramsey N.F., Phys. Rev., **91**, 303 (1953). б. Pople J.A., Santry D.P., Mol. Phys., **8**, 1 (1964). в. Jameson C.J., Gutowsky H.S., J. Chem. Phys., **51**, 2790 (1969).
52. Сликтер Ч. П., Основы теории магнитного резонанса с примерами из физики твердого тела. Гл. 3.— М.: ИЛ, 1965.
53. Абрагам А., Ядерный магнетизм.— М.: ИЛ, 1963.
54. Эндрю Э. Р., Ядерный магнитный резонанс.— М.: ИЛ, 1957.
Andrew E.R., Allen P.S., J. Chem. Phys., **63** (1), 85—91 (1966).
55. Deely C.M., Richards R.E., J. Chem. Soc., **1954**, 3697.
56. Mulay L.N., Rochow E.G., Fischer E.O., J. Inorg. Nucl. Chem., **4**, 231 (1957).
57. Gilson D.R.F., McDowell C.A., J. Chem. Phys., **40**, 2413 (1964) и ссылки в этой работе.
58. Levy H., Grizzle W.E., J. Chem. Phys., **45**, 1954 (1966).
59. Pausak S., Pines A., Waugh J.S., J. Chem. Phys., **59**, 591 (1973).
60. Pines A., Gibby M.G., Waugh J.S., J. Chem. Phys., **59**, 569 (1973).
61. Diehl P. et al., NMR Basic Principles and Progress, Vol. 1, Springer-Verlag, New York, 1969.
62. Snyder L.C., Anderson E.W., J. Amer. Chem. Soc., **86**, 5023 (1964).
63. McMillin D.R., Drago R.S., Inorg. Chem., **13**, 546 (1974).
64. Buckingham A.D. et al., J. Amer. Chem. Soc., **95**, 2732 (1973).
65. Stothers J.B., Carbon-13 NMR spectroscopy, Academic Press, New York, 1972.
66. Леви Г., Нельсон Г., Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13 для химиков-органиков.— М.: Мир, 1975.

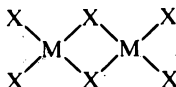
67. Newmark R.A., Hill J.R., J. Amer. Chem. Soc., **95**, 4435 (1973).
68. a. Gansow O.A., Burke A.R., LaMar G.N., Chem. Comm., **1972**, 456;
б. Gansow O.A., et al., J. Amer. Chem. Soc., **94**, 2250 (1972);
в. Natusch D.F.S., J. Amer. Chem. Soc., **93**, 2566 (1971).
69. Doddrell D., Allerhand A., Proc. Nat. Acad. Sci. (USA), **68**, 1083 (1971).
70. Gansow O.A., Schittenhelm W., J. Amer. Chem. Soc., **93**, 4294 (1971).
71. Matwiyoff N.A., Ott D.G., Science, **181**, 1125 (1973).
72. Vergamini P.J., Matwiyoff N.A., Wohl R.C., Bradley T., Biochem. Biophys. Res. Comm., **55**, 453 (1973).
73. Matwiyoff N.A. et al., J. Amer. Chem. Soc., **95**, 4429 (1973).
74. London R.E., Gregg C.T., Matwiyoff N.A., Science, **188**, 266 (1975).
75. London R.E., Kollman V.H., Matwiyoff N.A., J. Amer. Chem. Soc., **97**, 3565 (1975).
76. Olah G.A. et al., J. Amer. Chem. Soc., **93**, 4219 (1971).
77. Parker R.G., Roberts J.D., J. Amer. Chem. Soc., **92**, 743 (1970).
78. Bodner G.M. et al., Chem. Comm., **1970**, 1530.
79. Bodner G.M., Todd L.J., Inorg. Chem., **13**, 360 (1974); *ibid.*, **13**, 1335 (1974).
80. Todd L.J., Wilkinson J.R., J. Org. Met. Chem., **77**, 1 (1974).
81. Mann B.E., Adv. Org. Met. Chem., **12**, 135 (1974).
82. Evans J., Norton J.R., Inorg. Chem., **13**, 3043 (1974).
83. Ditchfield R., Ellis P.D., in Topics in Carbon-13 NMR Spectroscopy, Vol. 1, ed. by Levy G.C., Wiley-Interscience, New York, 1974.

СПИСОК ОБЩЕЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, т. 1 и 2.— М.: Мир, 1968.
- Фаррар Т. С., Беккер Э. Д. Импульсная и фурье-спектроскопия ЯМР.— М.: Мир, 1973.
- Сликтер Ч. П. Основы теории магнитного резонанса с примерами из физики твердого тела.— М.: ИЛ, 1965.
- Абрагам А., Ядерный магнетизм.— М.: ИЛ, 1963.
- Becker E.D., High Resolution NMR. Academic Press. New York. N. Y.
- Левы Г., Нельсон Г., Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13 для химиков-органиков.— М.: Мир, 1975.
- Stothers J.B., Carbon-13 NMR Spectroscopy, Academic Press, 1972.
- Dwek R.A., Nuclear Magnetic Resonance in Biochemistry, Oxford University Press, New York, 1974.
- Myers R.J., Molecular Magnetism and Magnetic Resonance Spectroscopy, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1973.
- Nuclear Magnetic Resonance Shift Reagents, ed. by Sievers R. E., Academic Press, New York, 1973.
- Poole C.P., Jr., Farach H. A., The Theory of Magnetic Resonance, Wiley-Interscience, New York, 1972.
- Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, ed. by Jackman L.M., Cotton F.A., Academic Press, 1975.
- Annual Reports on NMR Spectroscopy, Academic Press, New York, 1968.
- Advances in Magnetic Resonance, ed. by Waugh J. S., Academic Press, New York, 1965.
- Advances in Magnetic Resonance, Supplement 1: High Resolution NMR in Solids, Haebleren U., Academic Press, New York, 1976.
- NMR Abstracts and Index, Preston Technical Abstracts Co., Evanston, Ill., 1968.
- Nuclear Magnetic Resonance, The Chemical Society (Specialist Periodical Report), London, 1972.
- Topics in Carbon-13 NMR Spectroscopy, ed. by Levy G.C., Wiley-Interscience, New York, 1974.
- The Sadtler Standard Spectra: NMR, Sadtler Research Laboratory, Philadelphia, 1972.
- Johnson L.F., Jankowski W.C., C-13 NMR Spectra, Wiley-Interscience, New York, 1972.
- Bovey F. A., NMR Data Tables for Organic Compounds, Wiley-Interscience, New York, 1967.

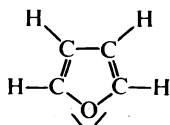
Упражнения

1. а. Можно ли предположить, что разность $\delta_{\text{CH}_3} - \delta_{\text{CH}_2}$ в $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ не зависит от отдаленной анизотропии в связи $\text{C}-\text{I}$? Почему?
 б. Будет ли вклад анизотропии в эту разность больше или меньше, чем вклад в δ_{CH_2} ?
 в. Если в ряду соединений значения δ_{CH_2} меняются иначе, чем $\delta_{\text{CH}_3} - \delta_{\text{CH}_2}$, то какой вывод можно сделать относительно вкладов анизотропии?
 2. На основании обсуждения межатомных кольцевых токов (перечитайте его еще раз, если это необходимо) и соотношения между $J_{13\text{C}-\text{H}}$ и τ (рассмотренного в разд. 7.15, посвященном применению спин-спинового взаимодействия для определения структуры), предложите метод обнаружения анизотропного вклада в химический сдвиг метильных протонов В-триметилборазина.
 3. Рассмотрите молекулу

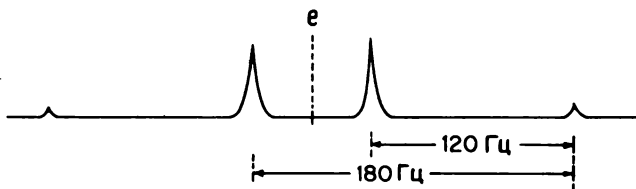


где M и X имеют $I=1/2$. Как будет выглядеть спектр ЯМР для указанных ниже условий, если предположить, что во всех случаях $\Delta > J$ (где необходимо, предположите возможный порядок величин для различных констант взаимодействия и дайте обоснование своего выбора)? Не учитывайте взаимодействие атомов, непосредственно не связанных друг с другом.

- а. Спектр ЯМР на ядрах X в отсутствие обмена.
- б. Спектр ЯМР на ядрах M в отсутствие обмена.
- в. Спектр ЯМР на ядрах X при быстром межмолекулярном обмене всех групп X .
- г. Спектр ЯМР на ядрах M при быстром $[\tau' < 1/(\nu_A - \nu_B)]$ межмолекулярном обмене всех групп X .
- д. Спектр ЯМР на ядрах X при быстром внутримолекулярном обмене.
- е. Спектр ЯМР на ядрах M при быстром внутримолекулярном обмене.
4. В отсутствие какого-либо обмена две линии $\text{A}-\text{H}$ и $\text{B}-\text{H}$ отстоят друг от друга на 250 Гц. При комнатной температуре происходит обмен и линии отстоят друг от друга на 25 Гц. Время спин-решеточной релаксации $\text{A}-\text{H}$ и $\text{B}-\text{H}$ велико, а концентрации этих частиц одинаковы (0,2 М). Рассчитайте время жизни протона у A и отсюда найдите константу скорости обмена (укажите единицы).
5. В соединении MF_4 (для M $I = 1/2$) величина $J_{\text{M}-\text{F}}$ составляет 150 Гц. В отсутствие химического обмена сигналы F^- и $\text{M}-\text{F}$ отстоят друг от друга на 400 Гц. При комнатной температуре F^- и MF_4 обмениваются с такой скоростью, что тонкая структура начинает исчезать. Предположив, что концентрации $\text{M}-\text{F}$ и F^- одинаковы и что стабильные промежуточные соединения не образуются, рассчитайте τ' для F^- . Каким должно быть расстояние между линиями $\text{M}-\text{F}$ и F^- при этих условиях?
6. Спектр приведенного ниже соединения имеет сложный вид. Объясните, каким образом метод двойного резонанса может облегчить его интерпретацию.



7. Спектр, представленный на рисунке, относится к молекуле типа АВ.



- а. Рассчитайте J и Δ .
- б. Рассчитайте разность δ для двух линий при зондирующей частоте 40 МГц.
- в. Если линия e соответствует значению $\delta = 2,8$, то каковы должны быть значения δ для А и В?
8. Рассмотрите ряд соединений (*изо*- C_3H_7)X (где X = Cl, Br и I).
- а. В каком из соединений и почему дистанционный парамагнитный эффект галогена будет наибольшим?
- б. В каком из соединений дистанционный диамагнитный эффект будет наибольшим?
9. Как должен выглядеть спектр ЯМР PF_3 при указанных ниже условиях ($\Delta F(a) - F(b) > J_{F(a) - F(b)}$)?
 - а. При очень медленном обмене атомов фтора.
 - б. При быстром межмолекулярном обмене атомов фтора.
 - в. При быстром внутримолекулярном обмене атомов фтора.
10. Используя терминологию А, В, X, ..., отнесите молекулу к тому или иному классу систем и укажите неэквивалентные протоны.
11. а. Перечислите и кратко опишите своими словами факторы, влияющие на величину протонных химических сдвигов.
- б. Почему ^{19}F - и ^{13}C -химические сдвиги варьируют в значительно большем интервале, чем протонные химические сдвиги?
12. Формулу Рамзея используют для расчета локальных вкладов в химическое экранирование ядра [см. уравнение (8.31)]. Спектр ЯМР на ядрах ^{59}Co снимали в различных условиях. Было предложено соотношение, связывающее химический сдвиг с длиной волны поглощения в электронном спектре этих комплексов.

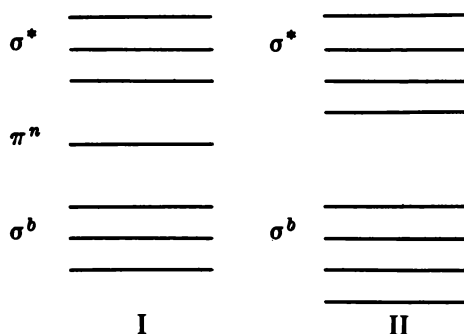
Комплекс	λ , Å
$K_3[Co(CN)_6]$	3110
$[Co(en)_3]Cl_3$	4700
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	4750
en — этилендиамин	

- а. Объясняет ли диамагнитный член формулы Рамзея изменение в химических сдвигах на 8150 м.д., наблюдаемое в ряду этих комплексов? Почему?
- б. Должен ли меняться в этом ряду комплексов парамагнитный вклад в химическое экранирование? Почему?
- в. Перечислите эти комплексы кобальта в порядке возрастания напряженности магнитного поля, необходимого для резонанса. Дайте объяснение такому порядку.

13. Уравнение Рамзея (8.31) используют для расчета локальных вкладов в химические сдвиги. Рассмотрите следующие соединения бора и их ^{11}B -химические сдвиги (в м.д. относительно эфира BF_3).

Трехкоординационные	Четырехкоординационные
BH_3 (расплав) = +5,5	NaBF_4 = +2,3
BF_3 (газ) = -9,4	$\text{B}(\text{OH})_4^-$ = -1,8
BCl_3 = -47,7	$\text{BF}_3 \cdot \text{пиперидин}$ = +2,3
BBr_3 = -40,1	$\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ = +8,2
$\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ = -18,1	$\text{LiB}(\text{OCH}_3)_4$ = -2,9
$\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ = -85,0	$\text{BF}_3 \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ = -0,4

В обобщенном МО-описании соединений трехкоординационного бора используют связывающую, несвязывающую (пустую АО бора) и разрыхляющую молекулярные орбитали (I). Соединения четырехкоординационного бора описываются с помощью связывающей и разрыхляющей МО (не несвязывающей МО) (II).



- а. Может ли первый член уравнения Рамзея объяснить ^{11}B -химические сдвиги трехкоординационных соединений? Почему?
- б. Исходя из МО-описания объясните тот факт, что ^{11}B -химический сдвиг трехкоординационных комплексов меняется в интервале 125 м.д., тогда как в случае четырехкоординационных комплексов это изменение составляет 11,1 м.д.
14. Было показано, что вклад в локальное парамагнитное экранирование в линейной молекуле, расположенной параллельно магнитному полю, отсутствует. Постройте молекулярные орбитали для молекулы HF и покажите, что матричные элементы, получающиеся из уравнения Рамзея, приводят к указанному результату.
15. Рассмотрите структуры бензола и циклогексана.

- а. Сигналы протонов какой молекулы в большей степени сдвинуты в сильное поле? Почему?
- б. Сигналы ядер ^{13}C какой молекулы в большей степени сдвинуты в сильное поле? Почему?
- в. Для какой молекулы и почему $J_{^{13}\text{C}-\text{H}}$ должна быть больше?
16. В соединениях типа CH_3HgX константы взаимодействия $^{199}\text{Hg} - ^1\text{H}$ в зависимости от заместителя меняются более чем в два раза. Ниже приведены некоторые примеры.

X	J, Гц
CH_3	104
I	200
Br	212
Cl	215
ClO_4	233

Дайте объяснение наблюдаемому расщеплению.

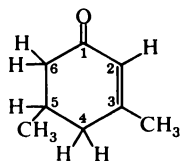
17. Синтезирован ряд меченных ^{15}N аминокислот, а также измерены константы взаимодействия $^{15}\text{N} - ^1\text{H}$. Некоторые примеры приведены ниже.

Соединение	J, Гц
$\text{F}_4\text{P}^{15}\text{NH}_2$	90,3
$(\text{CF}_3)_2\text{P}^{15}\text{NH}_2$	85,6
$\text{F}_2\text{P}^{15}\text{NH}_2$	82,7

Объяснить указанные величины J для этого ряда соединений в терминах связывания можно двумя способами:

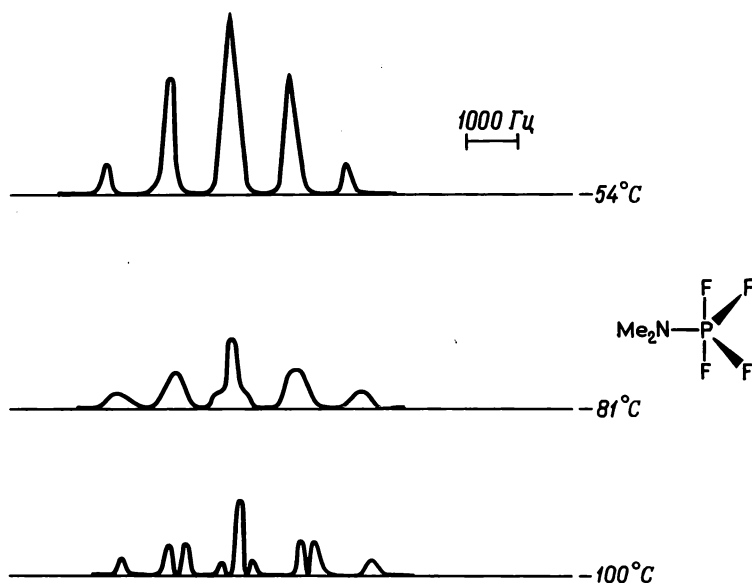
- а. Дайте объяснение, базирующееся на степени π -связывания $\text{N} \rightarrow \text{P}$.
- б. Дайте другое объяснение, которое также объясняет эти результаты.
18. При исследовании методом ЯМР на ядрах ^{13}C 3,5-диметилциклогексен-2-она-1 Фримен [*J. Chem. Phys.*, **54**, 3367 (1971)] получил следующие величины T_1 :

	$T_1, \text{с}$
C_1	37
C_3	33
3-Me	5,9
C_2	5,4
C_5	5,3
C_6	3,1
C_4	3,1
5-Me	2,7

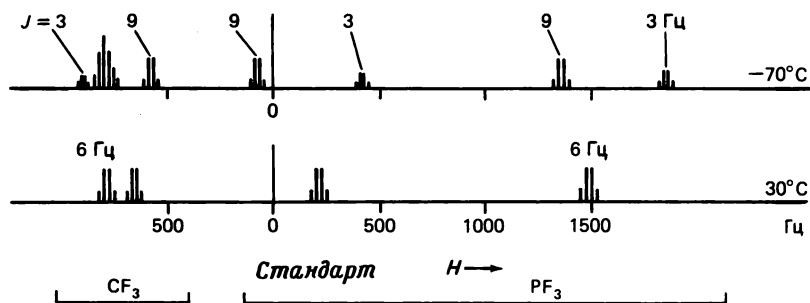


- а. Каковы, на ваш взгляд, доминирующие пути спин-решеточной релаксации для этих атомов ^{13}C ?
- б. Почему релаксация C_1 и C_3 в свете вашего объяснения характеризуется такими большими значениями T_1 ?

19. Ниже изображен спектр ЯМР на ядрах ^{31}P при $I_{\text{P}} = I_{\text{F}} = 1/2$. Разрешение взаимодействия $J_{\text{P-H}}$ отсутствует.

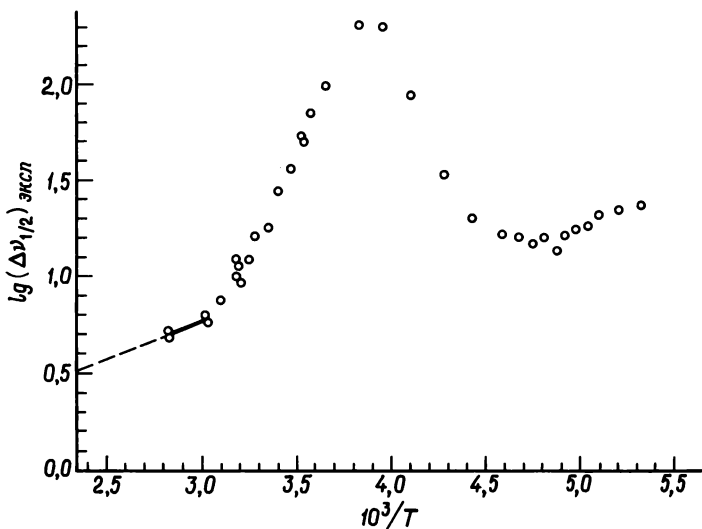


- а. Объясните вид спектра при низкой температуре.
 б. Объясните вид спектра при высокой температуре.
 в. Что можно сказать о механизме обмена на основании этих спектров?
 г. Каково соотношение между константами взаимодействия в областях медленного и быстрого обмена?
20. Предполагается, что комплекс $[(\text{CF}_3)\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PF}_3)]$ [J. Amer. Chem. Soc., **91**, 526 (1969)] имеет структуру тригональной бипирамиды. Ниже приведен его спектр ЯМР на ядрах ^{19}F при $+30$ и -70°C , причем расщепления, обусловленные ^{59}Co , не наблюдаются.

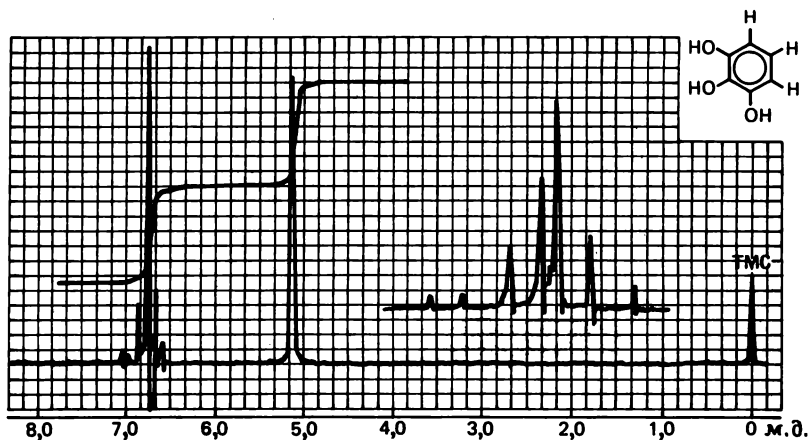


- а. Объясните, почему при -70°C сигналами атомов фтора, связанных с атомом фосфора, являются четыре квартета. (Спин-спиновое взаимодействие с ^{59}Co не регистрируется.)

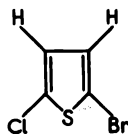
- б. Объясните, как согласуется с вашим объяснением, данным в п. «а», вид резонансных линий группы CF_3 .
- в. Объясните, почему при 30°C число резонансных линий группы PF_3 меньше, чем при -70°C .
- г. Каково значение сигналов группы PF_3 , наблюдаемых в спектре в виде квартетов при 30°C ?
21. Ширина линии сигнала метильных протонов N-окиси 3-пиколина в растворах, содержащих $(\text{N-окись 3-пиколина})_6\text{Ni}^{2+}$ и избыточную концентрацию лиганда, измерена как функция температуры [Inorg. Chem., 10, 1212 (1971)]. Полученный при этом график приведен ниже.



- а. Отметьте области быстрого, почти быстрого, промежуточного и медленного обменов, указав приблизительные их границы в единицах $10^3/T$; например, область быстрого обмена: от x_1 до x_2 .
- б. Эти данные были проанализированы через полную форму линии в классическом описании. Почему в качестве лиганда не используется N-окись пиридина?
22. а. Почему при регистрации спектра ЯМР бензонитрила в жидком кристалле не наблюдаются резонансные линии растворителя?
- б. Почему спектральные линии ЯМР бензонитрила, находящегося в жидком кристалле, уже, чем твердого бензонитрила?
- в. Сравните спектр ЯМР бензонитрила в жидком кристалле со спектром в CCl_4 . Почему в первом случае в спектре так много линий?
23. Спектр ЯМР пирогаллала приведен ниже. Протоны ОН-группы не взаимодействуют с другими ядрами. Почему сигналами трех протонов фенильного кольца не являются триплет и дублет? (Группа линий с центром при 6.7δ представлена на вставке в центре рисунка в более растянутом виде.



24.



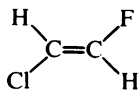
Выше представлен протонный спектр ЯМР 2-бром-5-хлортиофена при 60 МГц. Для поля, направленного вдоль оси z

$$\hat{H} = (1 - \sigma_1)g\beta H_z \hat{I}_{1z} + (1 - \sigma_2)g\beta H_z \hat{I}_{2z} + J\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z} + \frac{1}{2}J(\hat{I}_{1+}\hat{I}_{2-} + \hat{I}_{1-}\hat{I}_{2+})$$

$$\varphi_1 = |\alpha\alpha\rangle \quad \varphi_2 = |\alpha\beta\rangle \quad \varphi_3 = |\beta\alpha\rangle \quad \varphi_4 = |\beta\beta\rangle$$

- Рассчитайте диагональный матричный элемент для функции φ_1 . Рассчитайте недиагональный матричный элемент между φ_2 и φ_3 .
 - Вкратце объясните, почему спектр этого соединения не представляет собой два отдельных дублета одинаковой интенсивности (т. е. при каких условиях должны наблюдаться два дублета одинаковой интенсивности и какое из этих условий здесь с очевидностью не выполняется).
 - Предложите физический метод, который должен упростить спектр до двух дублетов.
- Запишите полный спин-гамильтониан для HD, пренебрегая квадрупольными эффектами ($I = 1$).
 - Запишите полный секулярный детерминант и обозначьте ненулевые матричные элементы знаком $+$ для членов химического сдвига и знаком $-$ для членов взаимодействия. (Четко пометьте базисные функции.)
 - Дано, что $g_D\beta H_z = -9,21 \cdot 10^6$ Гц и $g_H\beta H_z = -60,00 \cdot 10^6$ Гц. Решите, ожидаете ли вы появления спектра первого или второго порядка, если $J_{HD} = 15$ Гц. Если $J_{HD} = 100$ Гц. Почему?

26. Запишите матрицу спин-гамильтониана для молекулы



пренебрегая квадрупольным ядром хлора. Полагая, что спектр будет иметь первый порядок, найдите разрешенные переходы, а также покажите, как будут выглядеть спектр ЯМР на ядрах фтора и протонный спектр.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие редактора перевода	5
Предисловие	7
ГЛАВА 1. СИММЕТРИЯ И ТОЧЕЧНЫЕ ГРУППЫ	9
1.1. Определение симметрии	9
1.2. Элементы симметрии	10
1.3. Точечные группы	18
1.4. Пространственная симметрия	23
1.5. Некоторые определения и применения понятий симметрии	23
Список дополнительной литературы	26
Упражнения	27
ГЛАВА 2. ТЕОРИЯ ГРУПП И ТАБЛИЦЫ ХАРАКТЕРОВ	31
2.1. Введение	31
2.2. Правила для элементов, образующих группу	32
2.3. Таблицы умножения для группы	33
2.4. Краткое изложение свойств векторов и матриц	39
2.5. Представления; геометрические преобразования	44
2.6. Неприводимые представления	49
2.7. Таблицы характеров	50
2.8. Недиагональные представления	51
2.9. Более подробно о таблицах характеров	57
2.10. Более подробно о представлениях	59
2.11. Упрощенные процедуры получения и разложения полных представлений; формула разложения	61
2.12. Прямые произведения	64
Список дополнительной литературы	64
Упражнения	65
ГЛАВА 3. ТЕОРИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ И СВЯЗАННЫЕ С НЕЙ АСПЕКТЫ СИММЕТРИИ	68
Введение	68
3.1. Операторы	68
3.2. Матричная запись расчетов молекулярных орбиталей	73
3.3. Теория возмущений	73
Симметрия в квантовой механике	75
3.4. Волновые функции в качестве основы для неприводимых представлений	75
3.5. Проекции молекулярных орбиталей	76

Расчеты молекулярных орбиталей	86
3.6. Метод Хюккеля	86
3.7. Свойства, выведенные из волновых функций	90
3.8. Расширенный метод Хюккеля	92
3.9. ССП—ЧПДП (метод частичного пренебрежения дифференциальным перекрытием)	96
3.10. Некоторые прогнозы теории МО относительно аль- тернантных углеводородов	100
3.11. Более подробно о произведении волновых функций основного состояния	102
Список дополнительной литературы	103
Упражнения	104
ГЛАВА 4. ОБЩЕЕ ВВЕДЕНИЕ В СПЕКТРОСКОПИЮ	107
4.1. Природа излучения	107
4.2. Энергии, соответствующие различным видам излу- чения	108
4.3. Переходы в атомах и молекулах	109
4.4. Правила отбора	113
4.5. Химические процессы, влияющие на естественную ширину спектральной линии	114
Основные применения	117
4.6. Определение концентрации	117
4.7. Изобестические точки	121
4.8. Метод Жоба для изомольярных растворов	125
4.9. Идентификация	125
Список цитируемой литературы	126
Упражнения	126
ГЛАВА 5. ЭЛЕКТРОННАЯ АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКО- ПИЯ	128
Введение	128
5.1. Колебательные и электронные энергетические уровни двухатомной молекулы	128
5.2. Связь кривых потенциальной энергии с электронны- ми спектрами	130
5.3. Номенклатура	132
Отнесение переходов	138
5.4. Спин-орбитальное взаимодействие	138
5.5. Конфигурационное взаимодействие	139
5.6. Критерии, помогающие отнесению линий	140
Интенсивность электронных переходов	142
5.7. Сила осциллятора	142
5.8. Интеграл момента перехода	142
5.9. Вывод некоторых правил отбора	145
5.10. Спектр формальдегида	146
5.11. Влияние на интенсивность спин-орбитального и ви- бронного взаимодействий	147
5.12. Смешивание <i>d</i> - и <i>p</i> -орбиталей для некоторых симме- трий	150
5.13. Влияние на интенсивность магнитных диполей и элек- трических квадрупольей	150

5.14. Переходы с переносом заряда	151
5.15. Спектры поглощения при использовании поляризованного излучения	152
Применения	154
5.16. Идентификация	154
5.17. Молекулярные комплексы иода	157
5.18. Влияние полярности растворителя на спектры переноса заряда	161
5.19. Структуры возбужденных состояний	163
Дисперсия оптического вращения, круговой дихроизм и магнитный круговой дихроизм	163
5.20. Введение	163
5.21. Правила отбора	166
5.22. Применения	166
5.23. Магнитный круговой дихроизм	167
Список цитируемой литературы	170
Упражнения	172
ГЛАВА 6. КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ И ВРАЩАТЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИИ: ИНФРАКРАСНАЯ, КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ И МИКРОВОЛНОВАЯ	176
Введение	176
6.1. Гармонические и ангармонические колебания	176
6.2. Поглощение излучения молекулярными колебаниями — правила отбора	178
6.3. Силовая постоянная	178
Колебания многоатомных молекул	181
6.4. Правило $3N - 6(5)$	181
6.5. Эффекты, вызывающие появление полос поглощения	182
6.6. Нормально-координатный анализ и отнесение линий	185
6.7. Концепция групповых колебаний и ее недостатки	190
Спектроскопия комбинационного рассеяния	193
6.8. Введение	193
6.9. Правила отбора в спектроскопии комбинационного рассеяния	195
6.10. Поляризованные и деполаризованные линии в спектре КР	199
6.11. Спектроскопия резонансного КР	201
Симметрия молекулярных колебаний	204
6.12. Значение номенклатуры, используемой для описания различных колебаний	204
6.13. Использование симметрии для определения числа полос в ИК-спектре и спектре КР, соответствующих активным колебаниям	204
6.14. Требования по симметрии для взаимодействия колебаний, составных линий и резонанса Ферми	209
6.15. Микроволновая спектроскопия	210
6.16. Вращательные спектры КР	213

Применения ИК-спектроскопии и спектроскопии КР	213
6.17. Методика	213
6.18. Идентификация	219
6.19. Спектры газов	224
6.20. Применение правил отбора для полос в ИК-спектрах и спектрах КР для определения структур неорганических соединений	227
Соотношения между прочностью связи и сдвигом частоты	230
6.21. Влияние координации на спектры донорных молекул	233
6.22. Изменения в спектрах, сопровождающие изменения симметрии при координации	236
Список цитируемой литературы	241
Список литературы общего характера	243
Упражнения	243
ГЛАВА 7. СПЕКТРОСКОПИЯ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА — ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ АСПЕКТЫ	248
Введение [1, 2, 3]	248
Классическое описание эксперимента ЯМР — уравнения Блоха	250
7.1. Некоторые определения	250
7.2. Поведение магнитной стрелки в магнитном поле	251
7.3. Вращающаяся система координат	252
7.4. Векторы намагниченности и релаксация	253
7.5. Переход в ЯМР	255
7.6. Уравнения Блоха	257
7.7. Эксперимент ЯМР	259
Квантовомеханическое описание эксперимента ЯМР	264
7.8. Свойства I	264
7.9. Вероятность переходов	266
Релаксация и ее механизмы	268
7.10. Измерение химического сдвига	270
7.11. Применение химических сдвигов	276
Спин-спиновое расщепление	280
7.12. Влияние спин-спинового расщепления на спектр	280
7.13. Обнаружение неэквивалентных протонов	284
7.14. Влияние числа и природы связей на спин-спиновое взаимодействие	285
7.15. Качественное описание механизма спин-спинового взаимодействия	288
7.16. Применение спин-спинового взаимодействия для определения строения молекул	289
Факторы, влияющие на вид спектра ЯМР	297
7.17. Влияние быстрых химических реакций на спектр ЯМР	297
7.18. Спектры систем, для которых J сопоставима с Δ	298
7.19. Влияние на спектр квадрупольных ядер	299

Импульсный ЯМР с фурье-преобразованием (фурье-спектроскопия ЯМР)	301
7.20. Принципы	301
7.21. Измерение T_1 с помощью фурье-спектроскопии ЯМР	307
7.22. Использование T_1 для отнесения линий	310
7.23. Измерение T_2	313
7.24. ЯМР квадрупольных ядер	314
Более подробно о процессах релаксации	315
Список цитируемой литературы	317
Упражнения	318
ГЛАВА 8. СПЕКТРОСКОПИЯ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА—НОВЫЕ ПРИНЦИПЫ И ПРИМЕНЕНИЯ	332
Введение	332
Расчет термодинамических параметров с помощью ЯМР	332
Кинетика ЯМР	333
8.1. Определение констант скорости и энтальпий активации с помощью ЯМР	333
8.2. Определение порядков реакций с помощью ЯМР	339
8.3. Некоторые применения ЯМР в кинетических исследованиях	341
8.4. Внутримолекулярные перегруппировки, изученные методом ЯМР	345
Спектры второго порядка	352
8.5. Введение	352
8.6. Полное квантовомеханическое рассмотрение расщепления	354
8.7. Влияние относительных величин J и Δ на спектр молекулы АВ	361
8.8. Более сложные системы второго порядка	362
Двойной резонанс и тиклин-резонанс	365
8.9. Введение	365
8.10. Упрощение спектра	366
8.11. Определение знака констант спин-спинового взаимодействия	368
8.12. Метка с помощью насыщения спина [39]	369
Вклады в химические сдвиги	373
8.13. Локальные вклады в химический сдвиг	373
8.14. Анизотропные вклады соседнего атома в химический сдвиг	380
8.15. Межатомные кольцевые токи	383
8.16. Интерпретация химического сдвига	384
8.17. Химические сдвиги оптических изомеров	388
Механизмы скалярного спин-спинового взаимодействия	388
8.18. Природа взаимодействия [51]	388

ЯМР в твердых веществах и жидких кристаллах	392
8.19. Прямое дипольное взаимодействие	392
8.20. Исследования твердых тел методом ЯМР	393
8.21. Исследования ЯМР в растворах жидких кристаллов	395
Применения и направления исследований ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{13}C	401
Список цитируемой литературы	406
Список общей литературы	408
Упражнения	409

УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ!

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу: 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2, издательство «Мир».

Р. Драго

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ХИМИИ

т. 1

Научный редактор Б. М. Комарова
Мл. научный редактор Е. К. Ракушева
Художник М. Кузьмина
Художественный редактор Г. В. Шотина
Технический редактор Г. Б. Алюлина
Корректор Т. П. Пашковская

ИБ № 1167

Сдано в набор 1.11.79.

Подписано к печати 9.12.80.

Формат 60 × 90¹/₁₆

Бумага офсетная № 1

Гарнитура таймс. Печать офсетная.

Объем 13,25 бум. л. Усл. печ. л. 26,5

Уч.-изд. л. 26,3 Изд. № 3/0208

Тираж 10 000 экз. Зак. 573. Цена 2 р.20 к.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

Москва, 1-й Рижский пер., 2.

Можайский полиграфкомбинат «Союзполиграфпрома»
при Государственном комитете Совета Министров СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
г. Можайск, ул. Мира, 93.

