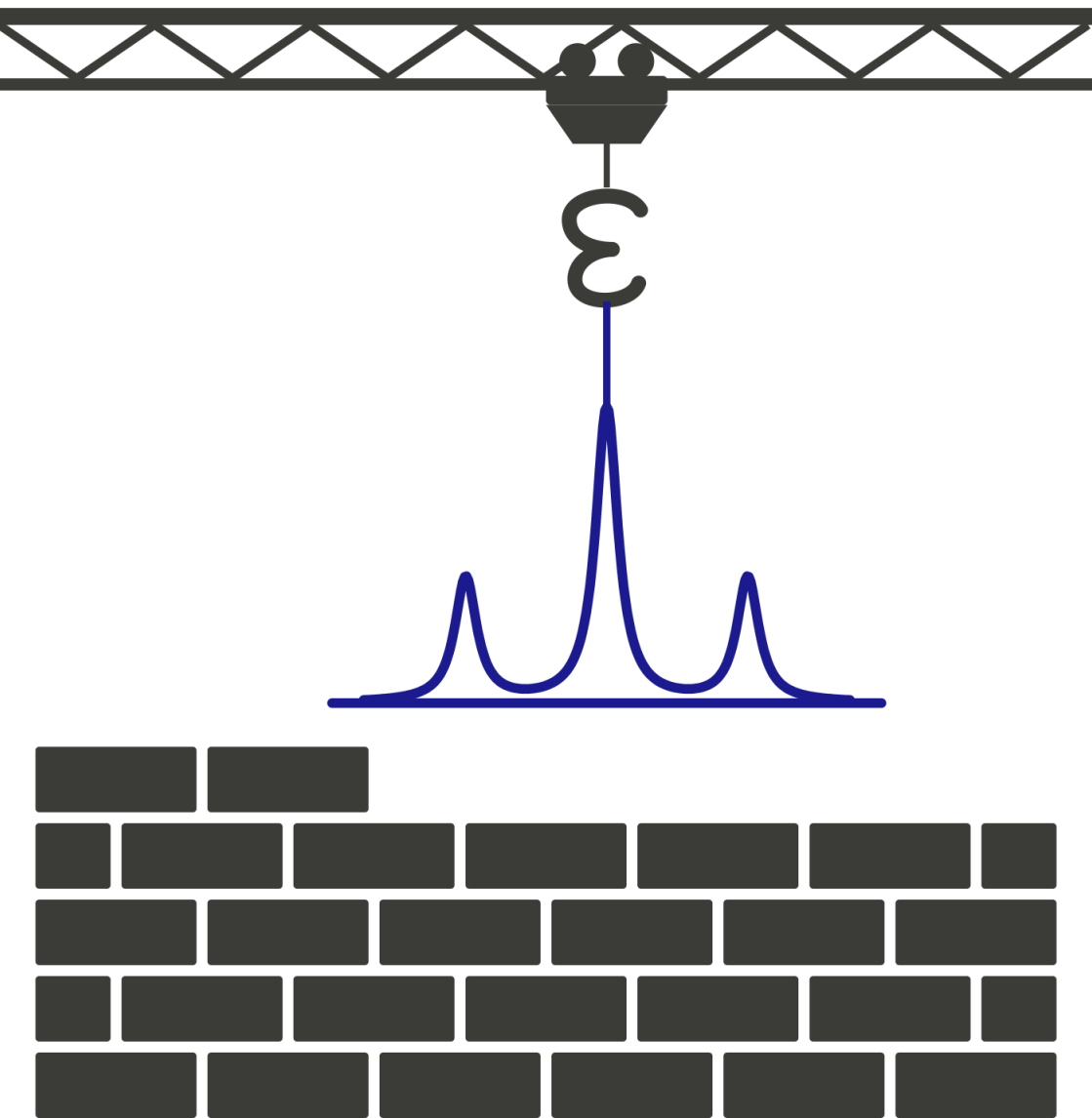


Курс лекций по строению вещества

Часть 2. Спектроскопические методы



НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

КУРС ЛЕКЦИЙ ПО СТРОЕНИЮ ВЕЩЕСТВА

Часть 2. Спектроскопические методы

Мельников А. Р.

Предисловие

Настоящее пособие представляет собой конспект лекций к годовому курсу «Строение вещества», преподаваемому на химическом отделении факультета естественных наук Новосибирского государственного университета. Курс разбит на два блока, соответствующих осеннему и весеннему семестру. Второй блок содержит четырнадцать лекций, посвящённых приложениям теории симметрии и спектроскопическим методам исследования вещества: от правил Вудворда—Хоффмана и строения координационных соединений до электронной, колебательной и вращательной спектроскопии и магнитного резонанса. Изложение следует программе курса и опирается на литературу, приведённую в конце книги. Задачи к курсу собраны в отдельном сборнике. Нумерация разделов своя в каждой лекции, нумерация рисунков — сквозная внутри лекции: «рис. 7.2» означает второй рисунок седьмой лекции. При чтении пособия в электронном виде названия лекций и разделов в оглавлении, а также ссылки на рисунки в тексте являются гиперссылками.

Материал с заголовком на сером фоне является дополнительным. Это отступления, подробные выводы и справочные сведения, которые на лекциях не разбираются и при первом чтении могут быть пропущены. Принятые сокращения собраны в списке перед оглавлением.

О возможных ошибках в изложении, опечатках в формулах или в справочных данных просьба сообщать по электронной почте: anatoly.melnikov@tomo.nsc.ru

Список сокращений

АО	атомная орбиталь	ЭПР	электронный парамагнитный резонанс
АЦП	аналого-цифровой преобразователь	ЯМР	ядерный магнитный резонанс
ВЗМО	высшая занятая молекулярная орбиталь	ATR	attenuated total reflection (НПВО)
ВФ	волновая функция	CFD	constant fraction discriminator
ИК	инфракрасный	CNPI	complete nuclear permutation inversion
КД	круговой дихроизм	COSY	correlation spectroscopy
КП	кристаллическое поле	ES	возбуждённое состояние
КР	комбинационное рассеяние	EXSY	exchange spectroscopy
ЛКАО	линейная комбинация атомных орбиталей	FID	free induction decay (ССИ)
МО	молекулярная орбиталь	FRET	Förster resonance energy transfer
МШУ	малошумящий усилитель	GS	основное состояние
НП	неприводимое представление	НОМО	highest occupied molecular orbital (ВЗМО)
НПВО	нарушенное полное внутреннее отражение	IQ	синфазная и квадратурная компоненты
ПЗС	прибор с зарядовой связью	LMCT	ligand to metal charge transfer
РЧ	радиочастотный	LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
ССИ	спад свободной индукции	MLCT	metal to ligand charge transfer
СТВ	сверхтонкое взаимодействие	NOESY	nuclear Overhauser effect spectroscopy
ТВ	теория возмущений	OPD	optical path difference
ТКП	теория кристаллического поля	PEMD	preparation, evolution, mixing, detection
ТМС	тетраметилсилан	PHIP	parahydrogen induced polarization
УФ	ультрафиолетовый	SABRE	signal amplification by reversible exchange
ФНЧ	фильтр нижних частот	TAC	time to amplitude converter
ФЭУ	фотоэлектронный умножитель	TCSPC	time correlated single photon counting
ЭДС	электродвижущая сила	TOCSY	total correlation spectroscopy
ЭК	электронная конфигурация	ZPD	zero path difference

Содержание

Лекция 1. Правила Вудворда—Хоффмана. Принцип сохранения орбитальной симметрии	1
1. Подходы к описанию перicyклических реакций	1
2. Электроциклические реакции	2
3. Реакции циклоприсоединения	5
4. Сигматропный сдвиг	9
5. Другие реакции	11
6. Супра-/антара- топология. Классические правила Вудворда—Хоффмана	12
Лекция 2. Строение координационных соединений	15
1. Теория кристаллического поля	15
2. Расщепление d^1 конфигурации в поле тетраэдра	24
Лекция 3. Теория поля лигандов	26
3. Электронная конфигурация d^2 в среднем кристаллическом поле	26
4. Теория поля лигандов	27
5. Электронные переходы в координационных соединениях. dd -переходы	29
6. Сильное кристаллическое поле	31
7. Диаграммы Танабе—Сугано	32
8. Ряд лигандов по величине параметра Δ	33
Лекция 4. Электронная спектроскопия	35
1. Процессы, протекающие с молекулой после возбуждения	35
2. Принцип Франка—Кондона	37
3. Анизотропия люминесценции	39
4. Возбуждение неполяризованным светом	42
5. Вращательная деполаризация	44
Лекция 5. Тушение люминесценции	47
1. Тушение при столкновениях	47
2. Тушение с переносом энергии и обменом электронами	50
Лекция 6. Инфракрасная спектроскопия	57
1. Колебания двухатомной молекулы	57
2. Колебания N -атомной молекулы	58
3. Правила отбора	59
4. Характеры всех смещений ядер	60
5. Пример молекулы H_2O	66
Лекция 7. Рамановская спектроскопия	68
1. Интерферометр Майкельсона	68
2. Приставка нарушенного полного внутреннего отражения	69
3. Характерные частоты колебаний	70
4. Комбинационное рассеяние. Рамановская спектроскопия	71
5. Спектрометр комбинационного рассеяния	75
Лекция 8. Эффект Яна—Теллера	77
1. Приближение Борна—Оппенгеймера	77
2. Теорема Яна—Теллера	79

3. Псевдоэффект Яна—Теллера	82
4. Тетрагональное искажение O_h комплексов с конфигурацией металла d^9	83
5. Статический и динамический эффект Яна—Теллера	84
6. Какие конфигурации искажаются	85
Лекция 9. Вращательная спектроскопия	86
1. Чисто вращательная спектроскопия. Классификация молекул по моменту инерции	86
2. Правила отбора для вращательных переходов	88
3. Вращательно-колебательная спектроскопия	91
4. Ядерная спиновая статистика	94
Лекция 10. Магнитный резонанс. ЭПР в жидкости	98
1. Основные понятия магнитного резонанса	98
2. Элементарная теория резонанса	99
3. Резонансные условия	100
4. ЭПР в жидкости. Характерные взаимодействия	101
5. Спектр ЭПР радикала с одним ядром, $S = I = 1/2$	103
6. Спектр ЭПР радикала с одним ядром, $S = 1/2, I = 1$	106
7. Природа контактного взаимодействия в органических радикалах	108
8. Что даёт спектр ЭПР в жидкости	112
Лекция 11. Обмен в магнитном резонансе	113
1. Движение магнитного момента. Классическое описание	113
2. Проявление обмена в спектрах ЭПР	117
3. Анизотропия $\hat{g}$ -тензора	121
4. Резонансные поля и форма линии	124
Лекция 12. Ядерный магнитный резонанс в жидкости	126
1. Гамильтониан и химический сдвиг	126
2. Спектр ЯМР АХ системы	127
3. Расщепление внутри группы эквивалентных ядер	129
4. «Логика» химических сдвигов для ^1H ЯМР	130
5. Правила интерпретации спектров ^1H ЯМР	132
Лекция 13. АВ система. ЯМР на ядрах углерода-13	134
1. АВ система	134
2. ЯМР на углероде-13	138
3. Устройство ЯМР спектрометра	140
Лекция 14. Импульсные методы	145
1. Условия резонанса во вращающейся системе координат	145
2. Жёсткие и мягкие импульсы	146
3. Спад свободной индукции	146
4. Спиновое эхо	148
5. Стимулированное эхо	149
6. Двухмерные методы	150
Список литературы	155

Лекция 1. Правила Вудворда—Хоффмана. Принцип сохранения орбитальной симметрии

1. Подходы к описанию перициклических реакций

В данной лекции будут рассматриваться перициклические реакции, которые протекают по концертному механизму. В рамках данного механизма образование и разрыв связей происходит одновременно. Ограничимся тремя типами реакций:

- 1) Электроциклические реакции (замыкание или размыкание цикла) — замыкание бутадиена в циклобутен, гексатриена в циклогексадиен;
- 2) Циклоприсоединение (Дильдс—Альдер) — $[4+2]$ присоединение бутадиена к этилену, $[2+2]$ димеризация этилена;
- 3) Сигматропные перегруппировки — $[1,3]$ и $[1,5]$ сдвиги водорода или метильной группы, $[3,3]$ сдвиг (перегруппировки Коупа и Клайзена).

Прочие перициклические реакции — хелетропные, еновые, реакции группового переноса — описываются теми же средствами, но в этой лекции не рассматриваются.

Существует четыре подхода к описанию возможности протекания перициклических реакций и к определению стереохимии продуктов этих реакций:

- 1) Корреляционные диаграммы;
- 2) Метод граничных орбиталей;
- 3) Анализ супра- и антарაповерхностных взаимодействий;
- 4) Метод хюккелевской/мёбиусовской ароматичности.

Первые два подхода разбираются далее на конкретных реакциях, третий сформулирован в конце лекции в виде правила Вудворда—Хоффмана, четвёртый кратко описан там же.

Важным условием, накладываемым на координату рассматриваемых реакций, является сохранение, по крайней мере, одного элемента симметрии в ходе всей реакции. Симметрия молекулярной орбитали (МО) относительно этого элемента позволяет построить корреляционную диаграмму. Это, фактически, является принципом сохранения орбитальной симметрии.

► Нобелевские премии

Роберт Вудворд получил Нобелевскую премию по химии в 1965 году, но за работы по органическому синтезу, а не за правила, которые носят его имя. Премия 1981 года досталась Роальду Хоффману и Кэннити Фукуи «за развитые ими независимо друг от друга теории протекания химических реакций» — это в точности первые два подхода из перечисленных выше: Хоффману за сохранение орбитальной симметрии, Фукуи за метод граничных орбиталей. Вудворд к тому времени уже умер (1979), а посмертно Нобелевскую премию не присуждают.

2. Электроциклические реакции

А. Термическое протекание

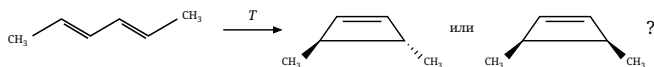


Рис. 1.1. Электроциклическая реакция: замыкание цикла в замещённом бутадиене. Какой из двух стереохимических путей реализуется, можно установить, используя правила Вудворда—Хоффмана.

Для построения корреляционной диаграммы замыкания цикла (рис. 1.1) нужна одна или несколько операций симметрии, которые сохраняются в ходе всей реакции. Электроциклические реакции могут протекать в двух вариантах: с сохранением плоскости симметрии σ или поворотной оси C_2 (рис. 1.2). Заместители в π -системе редко возмущают симметрию молекулы до полной «отмены» орбитальной корреляции, поэтому будем рассматривать только π -систему бутадиена без метильных групп (рис. 1.3). Заместители можно учесть по теории возмущений.

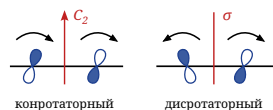


Рис. 1.2. Конротаторное (сохраняется C_2) и дисротаторное (сохраняется σ) вращение концевых групп.

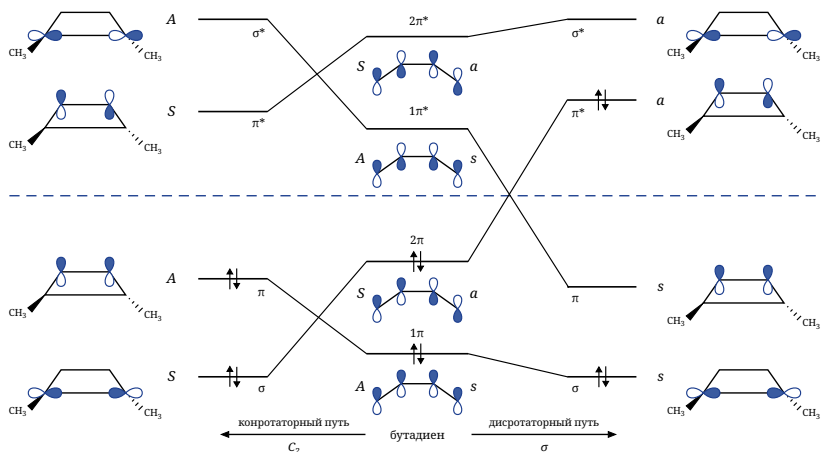
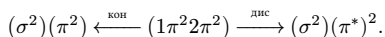


Рис. 1.3. Корреляционная диаграмма МО для замыкания цикла в бутадиене. Слева — конротаторный путь (сохраняется C_2), справа — дисротаторный (сохраняется σ). Около каждого энергетического уровня указан его тип симметрии: заглавная буква — относительно C_2 , строчная — относительно σ .

При построении диаграммы используются два правила:

- 1) населённости состояний переносятся адиабатически (по нарисованным на рис. 1.3 линиям, без перескоков);
- 2) состояния с одинаковой симметрией соединяют так, чтобы было как можно меньше пересечений, состояния с одинаковой симметрией пересекаться не должны.

Согласно полученной корреляционной диаграмме, между двумя путями протекания реакции есть существенная разница: у реагентов может не быть энергии для образования возбуждённого состояния при дисротаторном пути протекания. В конротаторном пути энергетические затраты минимальны, поэтому циклизация для данной π -системы происходит по конротаторному механизму:



Для конротаторного пути коррелируют электронные конфигурации, соответствующие основным состояниям молекулы, для дисротаторного — основному и возбуждённому состояниям. Эксперимент показывает, что энергия активации данной реакции $E_a \sim 80$ кДж/моль, образуется один продукт со стереохимией, отвечающей конротаторному пути (рис. 1.4). Говорят, что реакция разрешена термически (kT) в конротаторном пути.

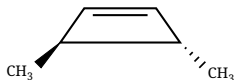
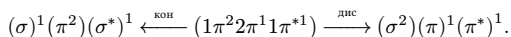


Рис. 1.4. Единственный продукт термического замыкания цикла в молекуле бутадиена — транс-изомер.

Также можно заметить, что наибольшее влияние на весь анализ протекания реакции оказывает ВЗМО. Это служит основой метода граничных орбиталей. В нём вместо построения всей корреляционной диаграммы используют одну или несколько граничных орбиталей. Для электроциклических реакций достаточно одной ВЗМО. Используя эту орбиталь, необходимо проанализировать характер перекрывания её долей — связывающий или разрыхляющий.

Б. Фотохимическое протекание

Вид молекулярных орбиталей и их симметрия при фотохимическом протекании реакции не изменяются. Корреляционная диаграмма приведена на рисунке 1.5.



В данном случае при конротаторном пути протекания реакции коррелируют электронные конфигурации, соответствующие первому и некоторому высоковозбуждённому состояниям. Для дисротаторного — первым возбуждённым состоянием. Реакция будет идти по дисротаторному механизму. Электронное возбуждение реагентов разрешает реакцию не только из-за дополнительной энергии, сообщённой молекуле, но и в связи с изменениями в корреляционной диаграмме. Стереохимия продукта противоположна термической, вместо транс-изомера получается цис-изомер.

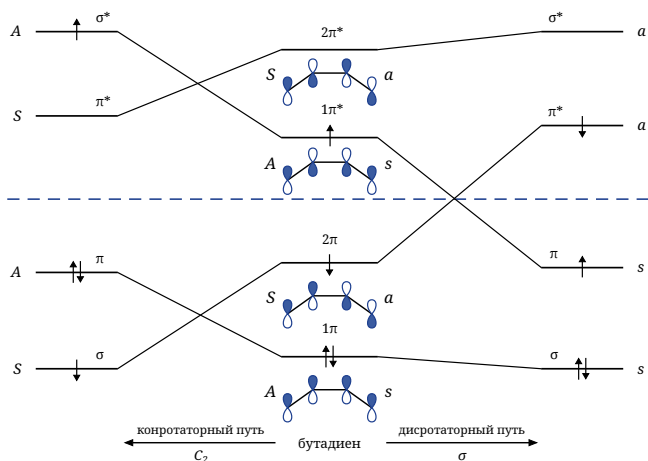


Рис. 1.5. Корреляционная диаграмма фотохимической реакции циклизации бутадиена.

Опыт показывает, что при фотохимическом протекании реакции циклизации бутадиена продукт получается в основном электронном состоянии. Это связано с тем, что коррелируют не МО, а электронные состояния (термы). Поэтому более корректно рисовать картину, приведённую на рисунке 1.6 для дисротаторного пути.

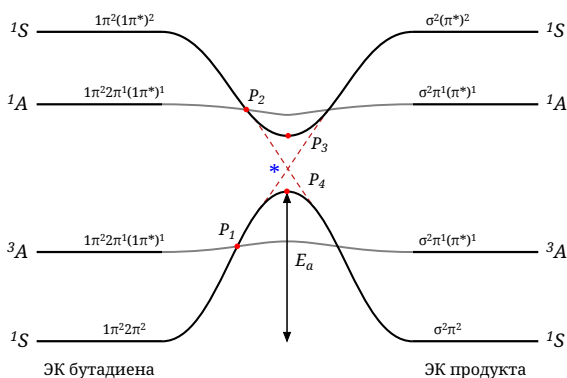


Рис. 1.6. Корреляция электронных состояний бутадиена и продукта циклизации при дисротаторном пути. Точка, отмеченная звёздочкой, соответствует пересечению термов одинаковой симметрии, которого быть не может: всегда найдётся взаимодействие, которое сделает из него антипересечение.

На основе рисунка 1.6 можно сказать, что активационный барьер у данной реакции при её термическом протекании по дисротаторному механизму большой из-за:

- 1) Следствия корреляции МО;
- 2) Антипересечения электронных состояний с одинаковой полной симметрией.

Для фотохимического протекания можно рассмотреть два варианта. Если система изначально находится в триплетном возбуждённом состоянии 3A , то при движении по координате реакции она достигает точки P_1 . В этой точке спин-орбитальное взаимодействие инициирует переход из триплета в синглет. Продукт получится в 1S состоянии, если преодолеть барьер до P_4 , чего обычно не происходит. При старте из синглетного возбуждённого состояния 1A система оказывается в точке пересечения P_2 , и далее некое возмущение, например быстрое ядерное движение, нарушает принцип Борна—Оппенгеймера. В результате, система оказывается на 1S терме, продукт получается в основном состоянии.

Чередование кон-/дис- ротаторных путей циклизации в случае термического её протекания соответствует числу электронов в π -системе реагента. Это и есть предмет правила Вудворда—Хоффмана. Аналогичное чередование есть и при фотохимическом протекании, таблица 1.

Таблица 1. Разрешённый путь электроциклической реакции.

	kT	$h\nu$
$4n$	кон-	дис-
$4n + 2$	дис-	кон-

3. Реакции циклоприсоединения

А. 2+2 циклоприсоединение

Кон- и дисротаторный пути протекания реакции не являются общей классификацией механизмов перициклических реакций: они описывают вращение концевых групп и потому имеют смысл только для электроциклических реакций. Более общий подход — деление на два топологических концепта органической химии, описывающих взаимосвязь между одновременным образованием или разрывом двух связей. Классифицируют при этом не реакцию целиком, а каждую её компоненту, то есть участвующую в реакции связь или орбиталь:

- 1) Супраповерхностные взаимодействия (syn) — образуемые молекулой (или рвущиеся) связи расположены в переходном состоянии по одну сторону её молекулярной плоскости;
- 2) Антараповерхностные взаимодействия (anti) — образуемые молекулой (или рвущиеся) связи расположены в переходном состоянии по разные стороны её молекулярной плоскости (рис. 1.7).

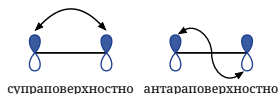


Рис. 1.7. Супраповерхностное и антараповерхностное образование связей.

Начнём с топологии супра-/супра- для циклоприсоединения двух молекул этилена с образованием циклобутана. В ходе реакции сохраняются две плоскости симметрии σ_1 и σ_2 (рис. 1.8). Реакция межмолекулярная, поэтому относительные фазы двух связывающих и двух разрыхляющих МО дают две разные по симметрии комбинации.

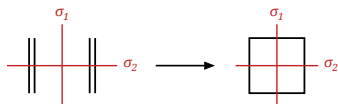


Рис. 1.8. Два элемента симметрии σ_1 и σ_2 , сохраняющихся при супра-/супра- сближении двух молекул этилена.

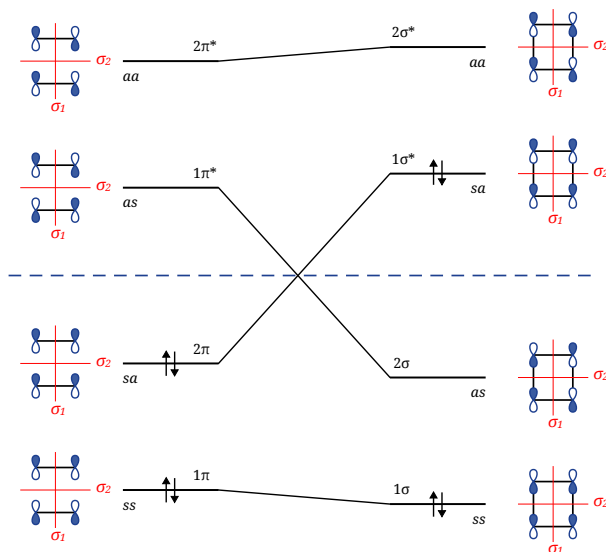


Рис. 1.9. Корреляционная диаграмма 2+2 циклоприсоединения в супра-/супра- топологии.

Симметрия МО обозначена парой букв — по отношению к σ_1 и σ_2 , соответственно.

Как видно из диаграммы (рис. 1.9), данная реакция запрещена термически и разрешена фотохимически. Продукт при этом снова будет получаться в основном электронном состоянии (см. рис. 1.12).

Для супра-/антара- топологии реакции сохраняется поворотная ось C_2 (рис. 1.10).

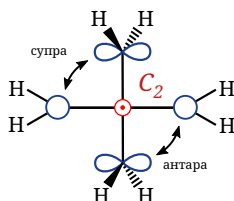


Рис. 1.10. Супра-/антара- сближение двух молекул этилена: сохраняется ось C_2 .

Плоскости симметрии здесь теряются, поскольку молекулы подходят друг к другу разными сторонами своих π -систем. Остаётся только ось C_2 , поэтому все МО делятся на два типа, симметричные и антисимметричные относительно поворота.

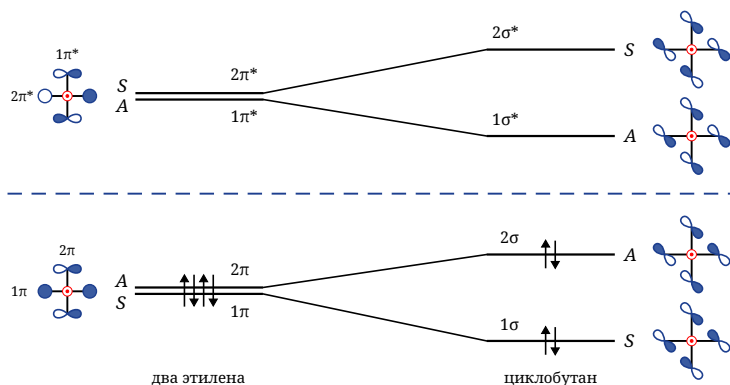


Рис. 1.11. Корреляционная диаграмма 2+2 циклоприсоединения в супра-/антара- топологии. Сохраняется ось C_2 , у каждой МО один тип симметрии.

Согласно диаграмме (рис. 1.11), данная реакция разрешена термически, но реально не протекает: супра-/антара- сближение требует «скрученного» переходного состояния, стерически недостижимого для двух молекул этилена. Для фотохимического протекания в супра-/супра- топологии, аналогично циклозамыканию бутадиена, рисуем корреляционную диаграмму электронных состояний (рис. 1.12).

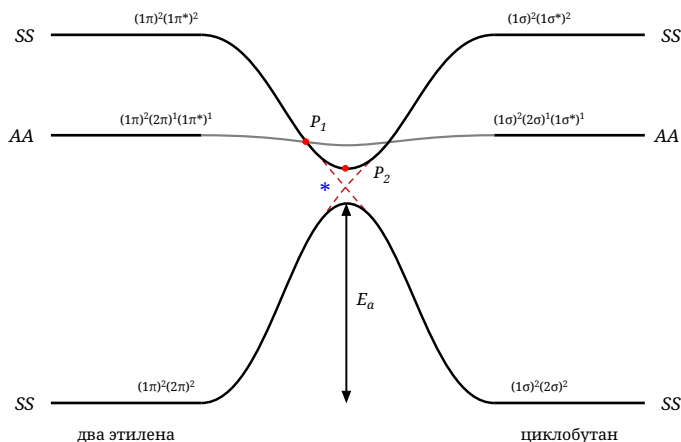


Рис. 1.12. Корреляция электронных состояний при 2+2 циклоприсоединении в супра-/ супра- топологии.

В данном случае, если система изначально находится в первом возбуждённом состоянии (триплетном или синглетном), то при движении по координате реакции она оказывается в точке P_1 пересечения с SS термами. В связи с нарушением принципа Борна—Оппенгеймера система может попасть на этот терм, далее в точке P_2 ещё раз перескочить на терм основного состояния в области антипересечения. Если же си-

стема стартует из основного электронного состояния, то преодолеть активационный барьер она не может — реакция термически запрещена.

Б. 4+2 циклоприсоединение в супра-/супра- топологии

В ходе данной реакции сохраняется плоскость симметрии σ (рис. 1.13). Корреляционная диаграмма приведена на рис. 1.14.

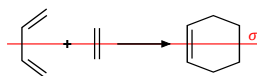


Рис. 1.13. Реакция 4+2 циклоприсоединения: в ходе всей реакции сохраняется плоскость σ .

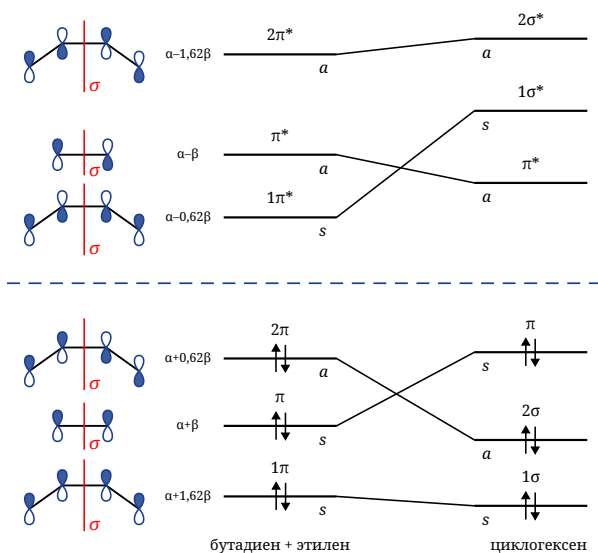


Рис. 1.14. Корреляционная диаграмма 4+2 циклоприсоединения. Слева приведены энергетические уровни бутадиена и этилена, справа — уровни циклогексена.

Как видно из диаграммы (рис. 1.14), в данном случае коррелируют основные состояния продуктов и реагента, реакция разрешена термически. Итоговое правило Вудворда—Хоффмана для различных реакций циклоприсоединения приведено в таблице 2. Здесь p и q — числа электронов в двух реагентах реакции.

Таблица 2. Механизм протекания реакции циклоприсоединения.

$p + q$	kT	$h\nu$
$4n$	супра/антара	супра/супра
	антара/супра	антара/антара
$4n + 2$	супра/супра	супра/антара
	антара/антара	антара/супра

4. Сигматропный сдвиг

Обычно в реакциях сигматропного сдвига не сохраняется никакой элемент симметрии, поэтому построение корреляционной диаграммы не поможет. Тем не менее анализ граничных МО позволяет предсказать стереохимию продукта. Анализируют ВЗМО промежуточного состояния реакции: рвущуюся σ -связь мысленно разделяют на два фрагмента, и относительные фазы их граничных орбиталей показывают, с какой стороны может замкнуться новая связь.

А. Сдвиг атома водорода

Для [1,3] сдвига промежуточное состояние — аллильный радикал и атом водорода (рис. 1.15). Концевые доли ВЗМО аллила находятся в противофазе, поэтому новая связь образуется с противоположной стороны плоскости: реакция термически разрешена в супра-/антара- топологии. Атом водорода участвует в реакции одной s -орбиталью, и топология по нему не определена, так что такую реакцию можно было бы называть просто антараповерхностной, имея в виду π -систему. Двойную классификацию сохраним для единообразия.

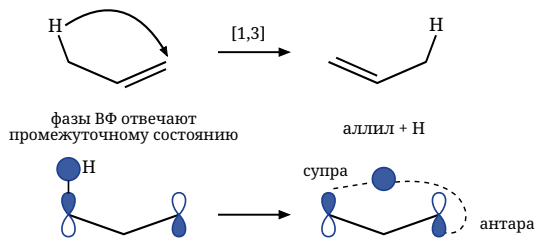


Рис. 1.15. [1,3] сдвиг атома водорода. Промежуточное состояние — аллильный радикал и атом водорода. Концевые доли ВЗМО аллила находятся в противофазе.

Для [1,5] сдвига промежуточное состояние — пентадиенильный радикал и атом водорода. Концевые доли его несвязывающей ВЗМО согласованы по фазе, и новая связь замыкается с той же стороны плоскости: реакция термически разрешена в супра-/супра- топологии (рис. 1.16).

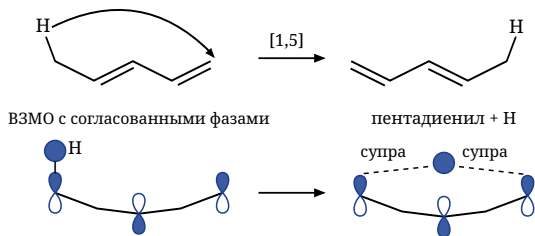


Рис. 1.16. [1,5] сдвиг атома водорода: концевые доли ВЗМО пентадиенила согласованы по фазе, топология супра/супра-.

Б. Сдвиг метильной группы

Мигрирующий углерод приносит с собой не сферическую s -орбиталь, а σ -связь с двумя долями, поэтому реакция достаточно «гибкая»: она может протекать как с со-

хранением, так и с инверсией стереохимии у мигрирующего центра. Анализируют, как и раньше, ВЗМО реагента и промежуточного состояния.

Для [1,3] сдвига реакция термически разрешена в антара-/супра- топологии и протекает с инверсией конфигурации мигрирующего углерода: с двумя концами π -системы он связывается разными долями (рис. 1.17).

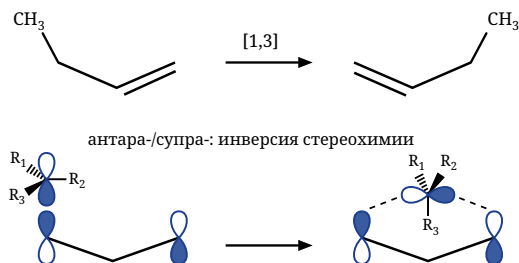


Рис. 1.17. [1,3] сдвиг метильной группы: мигрирующий углерод связывается разными долями, конфигурация обращается.

Для [1,5] сдвига реакция термически разрешена в супра-/супра- топологии и протекает с сохранением конфигурации: обе связи мигрирующий углерод образует одной и той же долей (рис. 1.18).

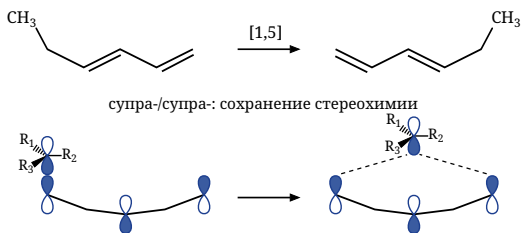


Рис. 1.18. [1,5] сдвиг метильной группы: обе связи образуются одной и той же долей, конфигурация сохраняется.

В. Сигматропный сдвиг [3,3]

Хорошо изученный тип реакции — перегруппировка Коупа. Индексы [3,3] отвечают числу центров по обе стороны рвущейся связи в промежуточном состоянии. Здесь в ходе реакции сохраняется плоскость σ , поэтому можно построить и корреляционную диаграмму. Промежуточное состояние — два аллильных радикала. Реакция протекает термически в супра-/супра- и антара-/антара- топологиях (рис. 1.19).

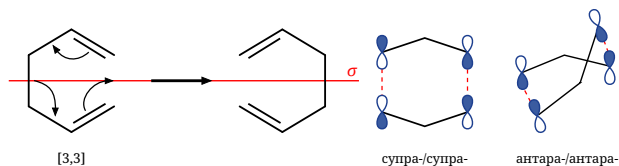


Рис. 1.19. Сигматропный сдвиг [3,3]: сохраняется плоскость σ , промежуточное состояние — два аллильных радикала. Справа — супра-/супра- и антара-/антара- перекрытие.

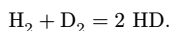
Итоговое правило Вудворда—Хоффмана для сигматропных сдвигов приведено в таблице 3. Здесь i и j — индексы сдвига.

Таблица 3. Механизм протекания сигматропного сдвига $[i,j]$.

$i + j$	kT	$h\nu$
$4n$	антара/супра	супра/супра
	супра/антара	антара/антара
$4n + 2$	супра/супра	супра/антара
	антара/антара	антара/супра

5. Другие реакции

Аналогично может быть описан механизм протекания и стереохимия продукта любой другой реакции, если выполняются условия на механизм её протекания. Рассмотрим, например, реакцию:



В ходе всей реакции сохраняется группа симметрии C_{2v} . Найдём неприводимые представления всех МО продуктов и реагентов и на их основе построим корреляционную диаграмму, коррелируя неприводимые представления.

Таблица 4. Таблица характеров группы C_{2v} .

C_{2v}	E	C_2^z	σ^{xz}	σ^{yz}
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

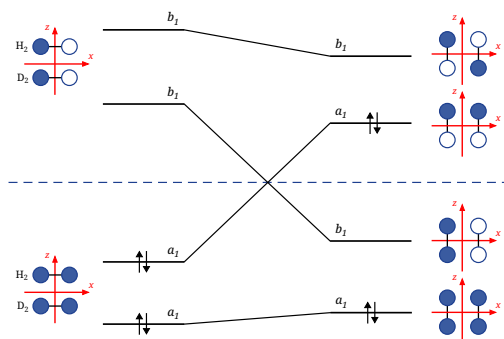


Рис. 1.20. Корреляционная диаграмма реакции $\text{H}_2 + \text{D}_2$.

Согласно полученной диаграмме (рис. 1.20), реакция запрещена термически.

6. Супра-/антара- топология. Классические правила Вудворда—Хоффмана

Альтернативным универсальным способом описания механизмов перициклических реакций является расчёт супра- и антара- компонент реакции [1]. Имеются два стереохимически различных пути образования или разрыва связей: с одной и той же стороны π -связи — супраповерхностный путь, или с разных сторон — антараповерхностный путь. Супраповерхностное использование σ -связи означает одинаковое связывание у обоих её концов, то есть сохранение конфигурации у обоих концов или инверсию у обоих концов. Антараповерхностное использование σ -связи означает сохранение конфигурации у одного конца и инверсию у другого. Несвязывающая p -орбиталь, участвующая в перициклической реакции, может образовывать связи с обеими соседними группами одной и той же долей (супраповерхностно) или противоположными долями (антараповерхностно). Аналогично классифицируются и остальные возможные компоненты реакций — сопряжённая π -система и σ -связи C—C и C—H (рис. 1.21).

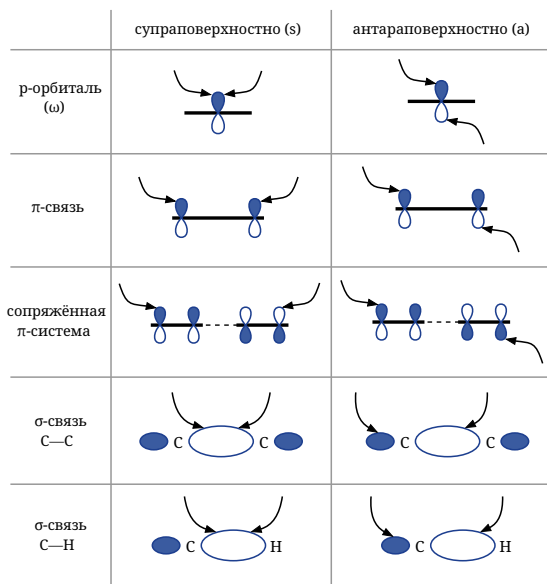


Рис. 1.21. Супраповерхностное (s) и антараповерхностное (a) использование несвязывающей p -орбитали ω , π -связи, сопряжённой π -системы и σ -связей C—C и C—H. Жирной линией показана плоскость соответствующей компоненты. Стрелками показано, какими долями орбиталей образуются новые связи.

Для описания конкретной реакции рисуют орбитальные картины реагентов, а компоненты реакции располагают таким геометрически возможным способом, чтобы

достичь перекрывания орбиталей. Подсчитывают $(4n + 2)$ -электронные супраповерхностные и $4n$ -электронные антараповерхностные компоненты, другие же игнорируют. Если общее число подсчитанных компонент нечётно, то реакция термически разрешена.

Таблица 5. Применение классических правил к разобранным выше реакциям.

Реакция	Компоненты	Учтено	Вывод
Замыкание бутадиена, кон-	$4\pi_a$	1 (a)	разрешена
Замыкание бутадиена, дис-	$4\pi_s$	0	запрещена
2 этилена, супра/супра	$2\pi_s + 2\pi_s$	2 (s)	запрещена
2 этилена, супра/антара	$2\pi_s + 2\pi_a$	1 (s)	разрешена
Бутадиен + этилен, супра/супра	$4\pi_s + 2\pi_s$	1 (s)	разрешена
[1,3] сдвиг $-\text{CH}_3$, антара/супра	$2\sigma_a + 2\pi_s$	1 (s)	разрешена
[1,3] сдвиг $-\text{CH}_3$, супра/супра	$2\sigma_s + 2\pi_s$	2 (s)	запрещена

Итак, правило Вудворда—Хоффмана в общем виде формулируется так. Пусть N — число компонент реакции, у которых либо $(4n + 2)$ электронов при супраповерхностной топологии, либо $4n$ электронов при антараповерхностной. Тогда перициклическая реакция разрешена по симметрии

- 1) Термически (из основного электронного состояния) — если N нечётно;
- 2) Фотохимически (из первого возбуждённого состояния) — если N чётно.

Другими словами, можно сказать, что перициклическая реакция термически разрешена, если общее число $(4n + 2)$ супраповерхностных и $4n$ антараповерхностных компонент равно нечётному числу, и разрешена фотохимически, если общее число чётно. Эти два случая исчерпывают все возможности, поэтому разрешённая термически реакция запрещена фотохимически, и наоборот. Именно это чередование и было получено выше по корреляционным диаграммам: для электроциклических реакций — таблица 1, для циклоприсоединения — таблица 2, для сигматропных сдвигов — таблица 3.

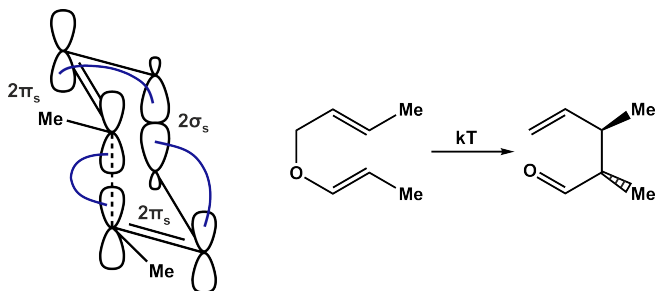


Рис. 1.22. Перегруппировка Кляйзена через переходное состояние в конформации кресла: компоненты $2\pi_s + 2\pi_s + 2\sigma_s$ и стереохимия продукта.

Разберём в качестве примера сигматропный сдвиг [3,3] в замещённом аллилвиниловом эфире — перегруппировку Кляйзена (рис. 1.22). Переходное состояние здесь возможно как в конформации кресла, так и в конформации ванны. Рассмотрим для определённости только кресло. Как показано на рисунке, реакции отвечают компоненты $2\pi_s + 2\pi_s + 2\sigma_s$ — всего три супраповерхностные компоненты с $(4n + 2)$ электронами. Число нечётное, поэтому реакция разрешена термически. Стереохимия продукта также приведена на рисунке. Конформация ванны даёт тот же результат.

► Хюккелевская и мёбиусовская ароматичность

В рамках четвёртого подхода из перечисленных в начале лекции анализируют не орбитали реагентов, а переходное состояние целиком. Участвующие в реакции орбитали замкнуты в цикл, и такой цикл характеризуют числом мест, где соседние орбитали перекрываются долями разного знака. Если этих мест нет или их чётное число, систему называют хюккелевской. Если нечётное — мёбиусовской, так как перекрывание орбиталей в данном случае напоминает лист Мёбиуса. Знаки долей зависят от того, как нарисованы орбитали, а чётность числа инверсий — нет, поэтому такая классификация однозначна.

Правило протекания реакции формулируется как обычное правило ароматичности, только «ароматично» здесь означает «разрешено термически»:

- 1) Хюккелевское переходное состояние с $4n + 2$ электронами ароматично — реакция разрешена термически;
- 2) Мёбиусовское переходное состояние с $4n$ электронами ароматично — реакция разрешена термически;
- 3) В остальных случаях переходное состояние антиароматично, и реакция разрешена фотохимически.

Так, конротаторное замыкание бутадиена идёт через мёбиусовское переходное состояние с четырьмя электронами и потому разрешено термически, а дисротаторное — через хюккелевское, тоже с четырьмя электронами, антиароматичное, и разрешено фотохимически. Вывод тот же, что по корреляционным диаграммам и по подсчёту супра- и антаповерхностных компонент. Особенно удобен этот метод там, где остальные подходы громоздки, — например для гидридного сдвига.

Лекция 2. Строение координационных соединений

1. Теория кристаллического поля

Гамильтониан комплексного соединения может в общем виде быть представлен как:

$$\hat{H} = \left\{ \underbrace{\sum_i \frac{p_i^2}{2m} - \sum_{i,M} \frac{Z_M e^2}{r_{iM}} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}}}_{\hat{H}_0} + \underbrace{\sum_i \xi_i \vec{l}_i \vec{s}_i}_{\text{спин-орбита}} \right\} + V_{\text{CF}}.$$

Слагаемые в фигурных скобках обладают сферической симметрией (термы атомов имели L, S, J как квантовые числа), V_{CF} — добавка-возмущение от лигандов, которая понижает симметрию со сферической и расщепляет вырожденные волновые функции термина центрального атома.

В зависимости от соотношения величин слагаемых в гамильтониане можно выделить три предельных случая:

1) Слабое поле (лантаноиды):

$$\xi_i \vec{l}_i \vec{s}_i > V_{\text{CF}} \quad (\xi_i \vec{l}_i \vec{s}_i \sim 5000 \text{ см}^{-1}; V_{\text{CF}} \sim 100 \text{ см}^{-1}).$$

2) Среднее поле (d -металлы):

$$\frac{e^2}{r_{ij}} > V_{\text{CF}} > \xi_i \vec{l}_i \vec{s}_i \quad \left(\frac{e^2}{r_{ij}} \sim 10000 \text{ см}^{-1}; \xi_i \vec{l}_i \vec{s}_i \sim 50 - 850 \text{ см}^{-1} \right).$$

3) Сильное поле (d -металлы с ковалентной связью с диамагнитными лигандами. Лучше работает теория поля лигандов, которая учитывает электроны лигандов):

$$V_{\text{CF}} > \frac{e^2}{r_{ij}} > \xi_i \vec{l}_i \vec{s}_i.$$

1.1 Основные приближения ТКП

1) Лиганды — статичные точечные заряды, которые взаимодействуют с металлом только электростатически, то есть без обмена электронами и образования ковалентных связей;

2) Учёт лигандов осуществляется по теории возмущений для кулоновского взаимодействия. Фактически ТКП является эффектом Штарка в «сложном» поле:

$$V_{\text{CF}} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^n \frac{eq_i}{|\vec{r}_j - \vec{R}_i|} \quad (i — \text{лиганды}, j — \text{электрон}).$$

3) $r_j < R_i$, электрон не выходит за границу лигандов;

4) Рассматривается только внешняя электронная оболочка d -, f -металла. Орбитали и электроны лиганда не учитываются. Для вырожденных состояний центрального атома реализуется вырожденная теория возмущений.

1.2 ЭК d^1 в среднем поле

Рассмотрим октаэдрическое окружение d^1 в среднем поле (рис. 2.1). Основной терм 2D , группа симметрии O_h .

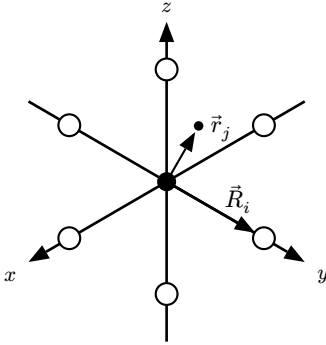


Рис. 2.1. Октаэдрическое окружение: 6 лигандов (○) вдоль осей. Центральный ион — крупная точка, электрон ($\vec{r}_j$) — маленькая точка внутри сферы лигандов.

V_{CF} раскладывают с помощью разложения Лапласа для потенциала по сферическим гармоникам (см. атом He из первой части). Для одного электрона и всех $R_i = a_i$ (расстояние до лигандов) получим:

$$V_{CF} = \sum_i \sum_{l=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2l+1} \cdot e q_i \frac{r^l}{a_i^{l+1}} \sum_m \underbrace{Y_{lm}^*(\theta, \phi)}_{\text{электрон}} \underbrace{Y_{lm}(\theta_i, \phi_i)}_{\text{лиганды}}.$$

Гармоники лигандов $Y_{lm}(\theta_i, \phi_i)$ — суть просто числа, поскольку $\theta_i, \phi_i = \text{const}$.

В разложении Лапласа $r_<$ сразу заменили на r , а $r_>$ на a_i , поскольку считаем, что $r_j < R_i$ (пункт 3 приближений). Считаем для простоты все лиганды на одном расстоянии $a_i = a$. Пытаемся упростить бесконечную сумму по l :

А. Интегралы вырожденной ТВ

Конечная точка ТКП — это вырожденная ТВ с $V_{kl} = \langle \psi_k | V_{CF} | \psi_l \rangle$, причём ψ_k, ψ_l — это функции терма 2D , то есть сферические гармоники Y_{2m} (или их комбинации для d^n). Тогда при расчёте матричных элементов в электронной части будут возникать интегралы такого рода:

$$\langle Y_{2m} | Y_{lm}^*(\theta, \phi) | Y_{2m'} \rangle \cdot \underbrace{\left\langle R_{32} \left| \frac{r^l}{a^{l+1}} \right| R_{32} \right\rangle}_{\text{параметр теории } \langle r^l \rangle}.$$

Смотрим интеграл по угловой части. Произведение

$$Y_{2m}^* \cdot Y_{2m'} = \sum_{LM} c_{LM} Y_{LM}, \quad L = 0, 2, 4 \quad (g \cdot g \rightarrow g)$$

содержит только чётные L не больше $2 \cdot 2$ согласно симметрии коэффициентов Клебша—Гордана. Здесь важно отметить, что перемножаются сферические гармоники одной и той же частицы, а не складываются моменты двух разных. Поэтому L

пробегаёт не весь интервал от суммы моментов до их разности: остаются только значения нужной чётности. Из $L = 0, 1, 2, 3, 4$ выживают лишь чётные $L = 0, 2, 4$, поскольку произведение двух чётных функций чётно. Тогда под интегралом остаётся $Y_{LM} \cdot Y_{lm}^*$ и из всей бесконечной суммы по l остаются только $l = 0, 2, 4$ (всего 15 гармоник). Остальные будут давать нулевой интеграл в силу ортогональности. На языке теории групп: произведение $Y_{LM} \cdot Y_{lm}^*$ должно содержать полносимметричное НП $\Gamma^{(0)}$.

► Отбор по l через $3j$ -символы Вигнера

Ограничение $l = 0, 2, 4$ получается и прямым расчётом, без коэффициентов Клебша—Гордана и без теории групп. Угловая часть матричного элемента — это интеграл от произведения трёх сферических гармоник, а он выражается через два $3j$ -символа Вигнера (см. лекцию 1 первого семестра):

$$\int Y_{l_1 m_1} Y_{l_2 m_2} Y_{l_3 m_3} d\Omega = \sqrt{\frac{(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)(2l_3 + 1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}.$$

Здесь $l_1 = l_3 = 2$ — функции терма 2D , а $l_2 = l$ — номер гармоники из разложения Лапласа. Первый символ отличен от нуля только тогда, когда l_1, l_2, l_3 образуют треугольник и сумма $l_1 + l_2 + l_3$ чётна. Правило треугольника даёт $0 \leq l \leq 4$, условие чётности оставляет только чётные, откуда сразу $l = 0, 2, 4$ — тот же ответ, что и выше. Второй символ отличен от нуля только при нулевой сумме проекций и потому говорит, какие m связывает данная гармоника.

Б. Теория групп

Используем теорию групп. Гамильтониан в общем виде состоит из двух слагаемых:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}_{\text{CF}}.$$

Разберём, к какому неприводимому представлению относится каждое из них.

1) Гамильтониан относится к $\Gamma^{(0)}$, поскольку при любом преобразовании симметрии молекула совмещается сама с собой, соответственно при этом не меняется пространственно-силовое поле взаимодействий в ней, которое определяет $\hat{H}$. Гамильтониан инвариантен относительно любой операции симметрии, что соответствует $\Gamma^{(0)}$ — полносимметричному НП.

2) $\hat{H}_0$ обладает такими же свойствами, поэтому он также относится к $\Gamma^{(0)}$.

3) Из первых двух пунктов следует, что $\hat{V}_{\text{CF}}$, чтобы как-то повлиять на систему, также должен относиться к $\Gamma^{(0)}$. За симметрию $\hat{V}_{\text{CF}}$ отвечают электронные сферические гармоники $Y_{lm}^*(\theta, \phi)$, всё остальное в нём — числа.

Итого нам нужны гармоники (или их линейные комбинации) с симметрией $\Gamma^{(0)}$.

► Характеристики сферических гармоник

Представим произвольную гармонику в общем виде:

$$Y_{lm}(\theta, \phi) \sim \sin^{|m|}(\theta) P_{g/u}^{l-|m|}(\cos \theta) \cdot e^{im\phi},$$

где $P_{g/u}^{l-|m|}(\cos \theta)$ — полином Лежандра от $\cos \theta$.

Согласно теории углового момента сферические гармоники являются НП группы всех поворотов (full rotation group) R_3 . Ищем характеры для разных операций симметрии прямым действием:

а) Инверсия.

$$\begin{aligned}\theta &\rightarrow \pi - \theta, \quad \phi \rightarrow \phi + \pi; \\ \sin \theta &\rightarrow \sin \theta; \quad \cos \theta \rightarrow -\cos \theta; \\ e^{im\phi} &\rightarrow e^{im(\phi+\pi)} = e^{im\pi} e^{im\phi} = (-1)^m e^{im\phi}.\end{aligned}$$

Тогда $P_{g/u}^{l-|m|}(\cos \theta) \rightarrow (-1)^{l-|m|} P_{g/u}^{l-|m|}(\cos \theta)$ и окончательно

$$Y_{lm}(\theta, \phi) \rightarrow (-1)^l Y_{lm}(\theta, \phi),$$

поскольку $(-|m| + m)$ всегда чётное.

Для данного l всего $(2l + 1)$ гармоника. Характер — это сумма диагональных элементов матрицы преобразования:

$$D^{(l)} = \begin{pmatrix} (-1)^l & & & 0 \\ & (-1)^l & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & (-1)^l \end{pmatrix}, \quad \chi(I) = (-1)^l (2l + 1).$$

б) Операция эквивалентности E . Характер определяется общим числом гармоник для данного l :

$$\chi(E) = 2l + 1.$$

в) Поворот на угол ϕ вокруг оси z .

$$\begin{aligned}\phi &\rightarrow \phi + \phi_n; \\ e^{im\phi} &\rightarrow e^{im(\phi+\phi_n)} = e^{im\phi_n} e^{im\phi}; \\ Y_{lm}(\theta, \phi) &\rightarrow e^{im\phi_n} Y_{lm}(\theta, \phi).\end{aligned}$$

Множители $e^{im\phi_n}$ будут стоять на диагонали матрицы $D^{(l)}$, откуда характер:

$$\chi(C_n) = \sum_{m=-l}^l e^{im\phi_n} = \frac{e^{-il\phi_n} (e^{i(2l+1)\phi_n} - 1)}{e^{i\phi_n} - 1} = \frac{\sin[(l + \frac{1}{2})\phi_n]}{\sin(\frac{\phi_n}{2})}. \quad (1)$$

Для любой другой поворотной оси говорят, что всегда можно привести соответствующую ей матрицу $D^{(l)}$ к диагональному виду, используя в качестве базиса гармоники с полярными углами по направлению вращения. Характер не зависит от системы координат, поэтому формула (1) справедлива для любой поворотной оси.

г) Отражение в плоскости. Рассмотрим, например, $\sigma_h = C_2 \times I$, тогда

$$\chi(\sigma_h) = \chi(C_2 \times i) = (-1)^l \cdot \frac{\sin[(l + \frac{1}{2})\pi]}{\sin(\frac{\pi}{2})} = (-1)^l \cdot (-1)^l = 1,$$

поскольку $\sin(l\pi + \pi/2) = \cos l\pi = (-1)^l$. Другие σ выбором базиса можно свести к σ_h .

д) Зеркально-поворотная ось вокруг оси z .

$$S_n = C_n \times \sigma_h = C_{n/2} \times i = C_n \times C_2 \times I.$$

Вспользуемся последним вариантом:

$$Y_{lm}(\theta, \phi)(- \rightarrow)^{C_n \times C_2 \times i} \underbrace{(-1)^l}_I \underbrace{e^{im\pi}}_{C_2} \underbrace{e^{im\phi_n}}_{C_n} Y_{lm}(\theta, \phi),$$

тогда, суммируя диагональ $D^{(l)}$, получаем:

$$\chi(S_n) = \sum_{m=-l}^l (-1)^l e^{im(\phi_n + \pi)} = (-1)^l \cdot \frac{\sin[(l + \frac{1}{2})(\phi_n + \pi)]}{\sin(\frac{\phi_n}{2} + \frac{\pi}{2})} = \frac{\cos[(l + \frac{1}{2})\phi_n]}{\cos(\frac{\phi_n}{2})},$$

поскольку $\sin(\frac{\phi_n}{2} + \frac{\pi}{2}) = \cos(\frac{\phi_n}{2})$, а также

$$\sin\left[\left(l + \frac{1}{2}\right)\phi_n + \pi l + \frac{\pi}{2}\right] = \cos\left[\left(l + \frac{1}{2}\right)\phi_n + \pi l\right] = \cos\left[\left(l + \frac{1}{2}\right)\phi_n\right] \cdot (-1)^l.$$

Остальные зеркально-поворотные оси сменой базиса можно свести к оси вокруг z .

► Строки характеров термов

Для строчек характеров термов в зависимости от их чётности в операции инверсии всегда будет $(2L + 1)$ для чётных или $-(2L + 1)$ для нечётных термов, то есть $(-1)^L(2L + 1)$. В других операциях симметрии знак нужно учитывать в явном виде. Это немного изменит строчки характеров. Функции термов или не меняются, или умножаются на (-1) при инверсии для чётных или нечётных термов соответственно. Собранные вместе характеры для гармоник и для термов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Характеры сферических гармоник Y_{lm} , чётных (g) и нечётных (u) термов, ϕ_n — угол поворота.

	E	C_n	I	σ	S_n
Y_{lm}	$2l + 1$	$\frac{\sin[(l + \frac{1}{2})\phi_n]}{\sin(\frac{\phi_n}{2})}$	$(-1)^l(2l + 1)$	1	$\frac{\cos[(l + \frac{1}{2})\phi_n]}{\cos(\frac{\phi_n}{2})}$
$2S+1L_g$	$2L + 1$	$\frac{\sin[(L + \frac{1}{2})\phi_n]}{\sin(\frac{\phi_n}{2})}$	$2L + 1$	$(-1)^L$	$(-1)^L \frac{\cos[(L + \frac{1}{2})\phi_n]}{\cos(\frac{\phi_n}{2})}$
$2S+1L_u$	$2L + 1$	$\frac{\sin[(L + \frac{1}{2})\phi_n]}{\sin(\frac{\phi_n}{2})}$	$-(2L + 1)$	$-(-1)^L$	$-(-1)^L \frac{\cos[(L + \frac{1}{2})\phi_n]}{\cos(\frac{\phi_n}{2})}$

Строчка гармоник — частный случай строчки терма: чётность Y_{lm} в инверсии равна $(-1)^l$, и в отражении множители $(-1)^l$ от инверсии и от C_2 дают $\chi(\sigma) = 1$ при любом l .

Выпишем по этим формулам строчки характеров для $l = 0, 2, 4$ в симметрии O_h и посмотрим, какие из гармоник (или какие их комбинации) преобразуются по $\Gamma^{(0)}$:

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2'$	I	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	НП
Y_{00}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	A_{1g}
Y_{2m}	5	-1	1	-1	1	5	-1	-1	1	1	$T_{2g} + E_g$
Y_{4m}	9	0	1	1	1	9	1	0	1	1	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$

$\Gamma^{(0)} = A_{1g}$ входит в разложение только при $l = 0$ и $l = 4$. Выясним, какие m за него отвечают:

- 1) По $\Gamma^{(0)}$ чаще всего преобразуется комбинация гармоник, а не отдельная гармоника;
- 2) С помощью теории групп полностью определить комбинацию гармоник вместе с коэффициентами достаточно сложно, но можно относительно просто понять, какие гармоники могут входить в комбинацию, преобразующуюся по $\Gamma^{(0)}$;
- 3) Для ограничения l используется симметрия коэффициентов Клебша—Гордана;
- 4) Для ограничения m можно сузить круг гармоник, используя C_n^z — ось высшего порядка вокруг z . Иногда этот подход даёт лишние гармоники (например, в D_{3h} гармоники Y_{43} и Y_{4-3}), но их вклад занулится позднее. Зато это быстрый анализ всего одной операции симметрии;
- 5) Можно также анализировать симметрию суммы гармоник лигандов: $\sum_i Y_{lm}(\theta_i, \phi_i)$.

Используем пункт 4): в O_h ось высшего порядка по z — это C_z^4 , тогда

$$Y_{lm}(\theta, \phi) \xrightarrow{C_z^4} e^{im\pi/2} Y_{lm}(\theta, \phi).$$

C_z^4 действует на каждую гармонику по отдельности, поэтому у входящих в комбинацию $\Gamma^{(0)}$ гармоник множитель равен единице: $e^{im\pi/2} = 1$, откуда $m = 0, \pm 4, \dots$

Обобщается в общее правило: m должно быть кратным p , где p — порядок высшей поворотной оси вокруг z . Есть ещё второе общее правило: сумма $(l + m)$ должна быть чётной, если в группе симметрии есть C_2^y . Итого в нашем примере O_h по $\Gamma^{(0)}$ преобразуются Y_{00} и одна комбинация гармоник Y_{40}, Y_{44}, Y_{4-4} .

► Дополнительный материал к пункту 5)

В разложении Лапласа рассмотрим сумму по лигандам: $\sum_i (\dots) Y_{lm}(\theta_i, \phi_i)$. Используя ось C_p^z , данную сумму разбивают на p сумм, которые отличаются множителем $\exp(im2\pi/p)$, поскольку лиганды расположены так, что есть операция симметрии C_p^z , то есть:

$$\sum_i \rightarrow a \sum_{s=0}^{p-1} \exp\left(im2\pi \frac{s}{p}\right) = \left| \sum_0^{p-1} x^s = \frac{1-x^p}{1-x} \right| = \frac{1-\exp(i2\pi m)}{1-\exp(i2\pi m/p)} = \begin{cases} 0, & \text{если } m \text{ не кратно } p; \\ 1, & \text{если кратно;} \end{cases}$$

где s — число последовательных поворотов.

► Ненулевые параметры КП для точечных групп

Такой отбор можно провести один раз для всех точечных групп. Результат принято записывать через параметры кристаллического поля B_l^m — множители перед эквивалентными операторами $\hat{L}_{lm}'$. В нашем случае это A_4' перед $\hat{L}_{40}'$ и $\frac{5}{2}A_4'$ перед $\hat{L}_{44}'$ (см. «Эквивалентные операторы»). Ненулевыми могут быть только отмеченные в таблице параметры. Для d -электронов достаточно $l = 2, 4$, для f -электронов добавляется $l = 6$. Чем выше симметрия, тем меньше остаётся независимых параметров, и тем проще расчёт.

Таблица 2. Возможные локальные симметрии и отвечающие им ненулевые параметры кристаллического поля B_l^m .

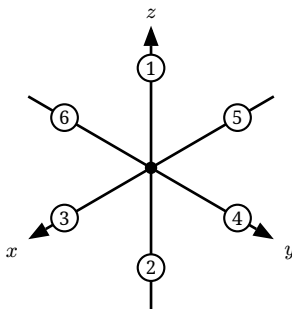
сингония	группы	$l = 2$			$l = 4$						$l = 6$											
		0	± 1	± 2	0	± 1	± 2	± 3	± 4	0	± 1	± 2	± 3	± 4	± 5	± 6						
триклинная	C_1, C_1	+	$\pm$	$\pm$	+	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	+	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$						
моноклинная	C_2, C_s, C_{2h}	+		$\pm$	+		$\pm$		$\pm$	+		$\pm$		$\pm$		$\pm$						
ромбическая	C_{2v}, D_2, D_{2h}	+		+	+		+		+	+		+		+		+						
тетрагональная	C_4, S_4, C_{4h}	+			+				$\pm$	+				$\pm$								
тетрагональная	$D_4, C_{4v}, D_{2d}, D_{4h}$	+			+				+	+				+								
тригональная	C_3, S_6	+			+			$\pm$		+			$\pm$			$\pm$						
тригональная	D_3, C_{3v}, D_{3d}	+			+			+		+			+			+						
гексагональная	C_6, C_{3h}, C_{6h}	+			+					+						$\pm$						
гексагональная	$D_6, C_{6v}, D_{3h}, D_{6h}$	+			+					+						+						
кубическая	T, T_h				+				+	+		+		+		+						
кубическая	T_d, O, O_h				+				+	+		+		+		+						
икосаэдрическая	I_h				+				+	+		+		+		+						

Знак «+» означает, что параметр вещественный, « $\pm$ » — что ненулевыми оказываются оба параметра, B_l^m и B_l^{-m} . В последнем случае один из них всегда можно обратить в нуль поворотом системы координат, но нужная ориентация осей заранее неизвестна — она сама зависит от параметров поля. Для кубической симметрии параметры дополнительно связаны: $B_4^4 = \frac{5}{2}B_4^0$, $B_6^4 = -\frac{21}{2}B_6^0$ и $B_6^2 = -B_6^6$ для икосаэдрического случая (несовместимого с трансляционной симметрией) $B_6^5 = -42B_6^0$.

В. Начинаем считать $\hat{V}_{CF}$

Считаем суммы сферических гармоник лигандов, фиксированных на расстоянии a с углами ϕ_i, θ_i , то есть $\sum_i (\text{эл. гарм.}) Y_{lm}(\theta_i, \phi_i)$. Ранее мы установили, что в $\hat{V}_{CF}$ входят только $Y_{00}, Y_{40}, Y_{44}, Y_{4-4}$. Лиганды для октаэдрического поля расположены:

i	1	2	3	4	5	6
θ_i	0	π	$\pi/2$	$\pi/2$	$\pi/2$	$\pi/2$
ϕ_i	0	0	0	$\pi/2$	π	$3\pi/2$



$$\sum_i Y_{00} = \sum_i \frac{1}{\sqrt{4\pi}} = \frac{6}{\sqrt{4\pi}};$$

$$\sum_i Y_{40} = \sum_i \sqrt{\frac{9}{256\pi}} (35 \cos^4 \theta_i - 30 \cos^2 \theta_i + 3) = 28 \sqrt{\frac{9}{256\pi}} = \frac{21}{4} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi}};$$

$$\sum_i (Y_{44} + Y_{4-4}) = \sum_i 2 \sqrt{\frac{315}{512\pi}} \sin^4 \theta_i \cdot \cos 4\phi_i = \sqrt{\frac{315}{8\pi}}.$$

Последнюю сумму обычно считают вместе, чтобы не было комплексных экспонент с углом ϕ , но в выражении для $\hat{V}_{\text{CF}}$ они фигурируют отдельно:

$$\sum_i Y_{44} = \frac{1}{2} \sum_i (Y_{44} + Y_{4-4}) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{315}{8\pi}};$$

$$\sum_i Y_{4-4} = \frac{1}{2} \sum_i (Y_{44} + Y_{4-4}) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{315}{8\pi}}.$$

Г. Собираем $\hat{V}_{\text{CF}}$

Используем общую формулу разложения Лапласа ($1/\sqrt{4\pi}$ возникло из Y_{00}). Также сразу заменили $\langle R_{32} | r^4 | R_{32} \rangle$ на $\langle r^4 \rangle$:

$$\hat{V}_{\text{CF}} = 4\pi \cdot \frac{eq}{a} \cdot Y_{00} \cdot \frac{6}{\sqrt{4\pi}} + \frac{4\pi}{9} \cdot eq \frac{\langle r^4 \rangle}{a^5} \left[\frac{21}{4} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi}} Y_{40} + \sqrt{\frac{315}{32\pi}} (Y_{44} + Y_{4-4}) \right]$$

В принципе всё готово к применению вырожденной ТВ, но интегралы со сферическими гармониками считать достаточно долго.

Д. Эквивалентные операторы

Электронные сферические гармоники меняют на эквивалентные операторы (теорема Вигнера—Эккарта). Вид операторов берут из координатного представления гармоник, симметризуя произведения некоммутирующих множителей.

Коэффициенты пропорциональности находят с помощью равенства интегралов, например:

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{20} \cdot Y_{40} \cdot Y_{20} \sin \theta d\theta d\phi = \langle Y_{20} | \hat{L}_{40} | Y_{20} \rangle,$$

где искомый коэффициент входит в $\hat{L}_{40}$ — оператор, эквивалентный Y_{40} .

Для нашего $\hat{V}_{\text{CF}}$:

$$Y_{40} \leftrightarrow \frac{1}{168} \frac{1}{\sqrt{\pi}} (35L_z^4 - 30L_z^2 L^2 + 25L_z^2 - 6L^2 + 3(L^2)^2) = \hat{L}_{40}$$

Обычно удобно переобозначить $\hat{L}_{40} = \frac{1}{168} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi}} \hat{L}'_{40}$:

$$(Y_{44} + Y_{4-4}) \leftrightarrow \frac{1}{168} \sqrt{\frac{35}{2\pi}} (L_+^4 + L_-^4) = \hat{L}_{44}, \quad \hat{L}_{44} = \frac{1}{168} \sqrt{\frac{35}{2\pi}} \hat{L}'_{44}.$$

Тогда возвращаемся к $\hat{V}_{\text{CF}}$:

$$\hat{V}_{\text{CF}} = 6 \frac{eq}{a} + \left[\frac{1}{72} \hat{L}'_{40} + \frac{5}{144} \hat{L}'_{44} \right] A_4,$$

где $A_4 = \frac{eq \langle r^4 \rangle}{a^5}$, или

$$\hat{V}_{\text{CF}} = \frac{6eq}{a} + \left[\hat{L}'_{40} + \frac{5}{2} \hat{L}'_{44} \right] A'_4,$$

где $A'_4 = A_4/72$. Вся зависимость от природы лигандов и от расстояния до них собрана теперь в один параметр A'_4 , а угловая часть — в два эквивалентных оператора.

► Эквивалентные операторы и теорема Вигнера—Экарта

Замена гармоник на операторы момента — это теорема Вигнера—Экарта в действии. Она утверждает, что матричный элемент компоненты $T_q^{(k)}$ неприводимого тензорного оператора ранга k распадается на $3j$ -символ, куда собрана вся зависимость от проекций, и множитель, от проекций не зависящий (приведённый матричный элемент):

$$\langle lm | T_q^{(k)} | lm' \rangle = (-1)^{l-m} \begin{pmatrix} l & k & l \\ -m & q & m' \end{pmatrix} \langle l || T^{(k)} || l \rangle.$$

Гармоники Y_{4q} и построенные из $\hat{L}_z$ и $\hat{L}_\pm$ операторы $\hat{L}'_{40}$, $\hat{L}'_{44}$ — компоненты одного и того же неприводимого тензора ранга 4. Внутри терма 2D , то есть при фиксированном $l = 2$, у них поэтому одинаковые $3j$ -символы, и различаются они только приведённым матричным элементом. Отношение этих двух приведённых элементов — постоянное число, и это ровно тот коэффициент пропорциональности, который выше находили приравнованием интегралов (в литературе — множитель Стивенса).

Отсюда же видно, почему дальше всё считается легко: все матричные элементы V_{ij} сводятся к одному числу и набору $3j$ -символов, а в отношении расщеплений приведённый матричный элемент сокращается — поэтому $72 : (-48) = -3 : 2$ не зависит ни от заряда лигандов, ни от расстояния a , ни от $\langle r^4 \rangle$.

Е. Матрица возмущения

Рассматриваем расщепление терма 2D . Строим матрицу возмущения в базисе волновых функций терма 2D — гармоник Y_{22} , Y_{21} , Y_{20} , Y_{2-1} , Y_{2-2} . Спиновых степеней свободы в $\hat{V}_{CF}$ нет. Матричные элементы $V_{ij} = \langle 2i | \hat{V}_{CF} | 2j \rangle$ считаются с помощью действия операторов:

$$\hat{L}_z |lm\rangle = m |lm\rangle, \quad \hat{L}^2 |lm\rangle = l(l+1) |lm\rangle,$$

$$\hat{L}_+ |lm\rangle = \sqrt{(l-m)(l+m+1)} |l, m+1\rangle,$$

$$\hat{L}_- |lm\rangle = \sqrt{(l+m)(l-m+1)} |l, m-1\rangle.$$

$\hat{V}$	$ 22\rangle$	$ 2, -2\rangle$	$ 21\rangle$	$ 2, -1\rangle$	$ 20\rangle$
$\langle 22 $	$12A'_4$	$60A'_4$	0	0	0
$\langle 2, -2 $	$60A'_4$	$12A'_4$	0	0	0
$\langle 21 $	0	0	$-48A'_4$	0	0
$\langle 2, -1 $	0	0	0	$-48A'_4$	0
$\langle 20 $	0	0	0	0	$72A'_4$

Матрица блочно-диагональная. Собственные числа:

$$72A'_4, \quad 72A'_4, \quad -48A'_4, \quad -48A'_4, \quad -48A'_4.$$

Правильные волновые функции:

$$Y_{20}(d_{z^2}), \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{22} + Y_{2-2})[d_{x^2-y^2}] : 72A'_4;$$

$$Y_{21}, \quad Y_{2-1} (d_{xz}, d_{yz}), \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{22} - Y_{2-2}) [d_{xy}] : \quad -48A'_4.$$

Ё. Картина расщепления

Рисуем картину расщепления состояний 2D терма конфигурации d^1 (рис. 2.2). Спиновое вырождение уровней (каждый двукратно) не показано.

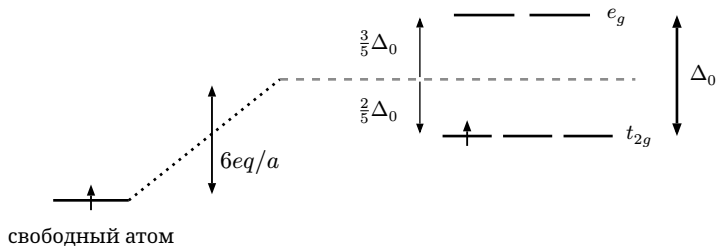


Рис. 2.2. Расщепление 2D в октаэдрическом поле O_h . ЭК: $(t_{2g})^1$.

Расщепление в октаэдрическом кристаллическом поле $\Delta_0 = 120A'_4$. Параметр A'_4 можно определить экспериментально, например из спектра поглощения и положения dd -полосы.

1.3 Симметрия орбиталей и термов

Симметрию орбиталей металла (d или f) в конкретном КП находят, раскладывая их представление в точечной группе комплекса на неприводимые. Для терма атома строчка характеров берётся из таблицы 1. Чётность терма задаётся чётностью электронной конфигурации: например, для d^1 ($l = 2$) конфигурация чётная, поэтому терм 2D — чётный. В поле октаэдра он распадается на следующие НП:

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C'_2$	I	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	НП
2D_g	5	-1	1	-1	1	5	-1	-1	1	1	$T_{2g} + E_g$

2. Расщепление d^1 конфигурации в поле тетраэдра

Ещё одной популярной геометрией комплексных соединений является тетраэдр (T_d). Для четырёх лигандов с расстоянием до металла a и симметрией T_d получим:

$$\hat{V}_{CF} = \frac{4eq}{a} - \frac{4}{9}eq \frac{\langle r^4 \rangle}{72a^5} \left[\hat{L}'_{40} + \frac{5}{2} \hat{L}'_{44} \right].$$

$\Delta_T = -4\Delta_0/9 = -20A_4/27$. Расщепление меньше, чем в октаэдрическом поле (рис. 2.3).

$$^2D_g \xrightarrow{T_d} ^2E + ^2T_2.$$

Порядок уровней здесь обратный октаэдрическому: ниже лежит дублет e , выше — триплет t_2 . Лиганды тетраэдра не лежат на осях координат, поэтому сильнее

возмущаются орбитали, направленные между осями. Индекс g у уровней пропадает, поскольку в группе T_d нет центра инверсии.

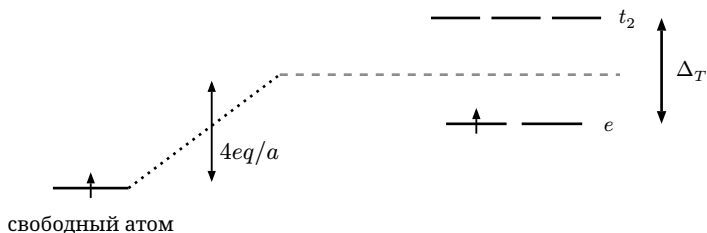


Рис. 2.3. Расщепление в поле тетраэдра T_d . ЭК: $(e)^1$.

► Дополнения

Несколько уточнений к разобранный теории кристаллического поля:

1) Использованное выше обозначение атомной орбитали d_{z^2} — это сокращение. Полностью орбиталь записывается как $d_{3z^2-r^2}$, и её можно представить как сумму двух орбиталей:

$$d_{3z^2-r^2} = d_{2z^2-x^2-y^2} = d_{z^2-x^2} + d_{z^2-y^2}.$$

В таком виде для октаэдрической геометрии становится на качественном уровне понятно наличие трёхкратно вырожденных орбиталей симметрии t_{2g} .

2) Если все уровни расщеплённого d -подуровня заняты электронами, распределение электронной плотности центрального иона остаётся сферическим. Значит, суммарная энергия не меняется — выполняется теорема центра тяжести:

$$4E(E_g) + 6E(T_{2g}) = 10\varepsilon_0,$$

где ε_0 — энергия d -уровня в отсутствие расщепления.

3) Потенциал кристаллического поля аддитивен, поэтому комплекс удобно разбивать на набор нескольких первичных групп лигандов [1, стр. 421], из которых складываются более сложные геометрии.

4) Наконец, не стоит путать частные случаи среднего и сильного кристаллического поля с делением координационных соединений на комплексы слабого и сильного поля. В первом случае необходимо рассматривать расщепление терма (среднее кристаллическое поле) или расщепление электронной конфигурации (сильное кристаллическое поле). Во втором случае для обоих типов комплексов рассматривают расщепление электронной конфигурации l^1 (для d^1 совпадает с 2D термом), пренебрегая межэлектронным отталкиванием (см. лекцию 3).

Лекция 3. Теория поля лигандов

3. Электронная конфигурация d^2 в среднем кристаллическом поле

Для конфигурации d^2 основной терм 3F . Рассмотрим коротко, как определить его расщепление. Во-первых, его вырождение по орбитальному моменту равно 7, матрица возмущения будет 7×7 . Во-вторых, базисом для вырожденной ТВ являются именно функции термов. В данном случае электронная конфигурация содержит два электрона, поэтому ВФ термов уже не совпадают со сферическими гармониками, а являются их линейными комбинациями, получаемыми при антисимметризации полной ВФ с помощью детерминантов Слейтера.

Сам потенциал КП построить достаточно легко, имея результат для конфигурации d^1 . В d^2 электроны эквивалентны, а в $\hat{V}_{CF}$ нет межэлектронных взаимодействий:

$$\hat{V}_{CF} = \hat{V}_1 + \hat{V}_2,$$

где $\hat{V}_i = \frac{6eq}{a} + A'_{4i} [\hat{L}'_{40,i} + \frac{5}{2} \hat{L}'_{44,i}]$ — поле октаэдра, а i — индекс электрона. Операторы $\hat{L}'_{40,1}$ и $\hat{L}'_{40,2}$ будут действовать, соответственно, только на ВФ первого и второго электронов.

Используя вид потенциала КП, можно построить матрицу возмущения размерности 7×7 и найти её собственные числа и правильные ВФ. Базис матрицы возмущения — ВФ терма 3F . Процедура их поиска обсуждалась в первом семестре. Например, функция с максимальной проекцией L на выделенную ось соответствует микросостоянию 2^+1^+ и имеет вид:

$$|33\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_2(1)\alpha(1) & \psi_2(2)\alpha(2) \\ \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_2(1)\psi_1(2) - \psi_1(1)\psi_2(2)] \alpha(1)\alpha(2),$$

где $\psi_2 = Y_{22}$, $\psi_1 = Y_{21}$. Спиновая часть может быть опущена, поскольку $\hat{V}_{CF}$ не содержит спиновых операторов. Далее из $|33\rangle$ с помощью оператора $\hat{L}_-$ можно получить $|32\rangle$ и так далее все 7 функций базиса. Итоговый вид расщепления терма 3F в поле O_h показан на рисунке 3.1.

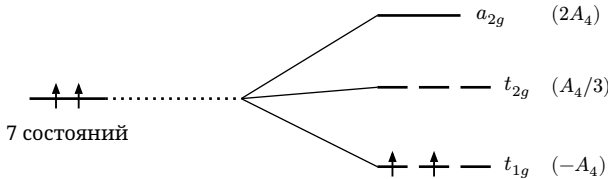


Рис. 3.1. Расщепление терма 3F (d^2) в октаэдрическом поле O_h .

Аналогично можно рассчитать расщепление для любой конфигурации d^n . Результаты можно найти в литературе, например в [2].

4. Теория поля лигандов

Теория поля лигандов — это применение теории МО ЛКАО для описания электронного строения координационных соединений. Успех метода Хьюккеля в описании электронного строения органических молекул связан с тем, что расположение МО практически полностью определяется симметрией соединения. Аналогичный подход (использование симметрии) может быть применён для определения структуры координационных соединений.

Рассмотрим некоторый комплекс ML_6 симметрии O_h .

В качестве первого шага учтём орбитали лигандов, которые образуют связи с металлом с локальной σ -симметрией (λ_i^σ) относительно связи М-Л. Каждый лиганд даёт одну такую орбиталь и два электрона. Следующим шагом учтём также орбитали лигандов с локальной π -симметрией (λ_i^π) относительно связи М-Л.

1) λ_i^σ — неподелённая гибридная пара электронов или электронная пара на s -орбитали (NH_3 , H_2O , OH^- , H^-). Нумерация лигандов и вид их орбиталей показаны на рисунке 3.2. Ищем симметризованные комбинации орбиталей лигандов в группе O_h .

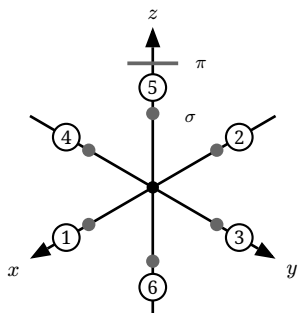


Рис. 3.2. Лиганды 1 – 6 вдоль осей. Серым цветом схематично изображены σ -донорные орбитали (направлены к М), сверху схематично показана π -орбиталь.

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2'$	I	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	НП
$6\lambda^\sigma$	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2	$A_{1g} + E_g + T_{1u}$

Симметризованные комбинации:

$$\varphi(A_{1g}) = \frac{1}{\sqrt{6}}(\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \lambda_4 + \lambda_5 + \lambda_6)$$

$$\varphi_1(E_g) = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\lambda_5 + 2\lambda_6 - \lambda_1 - \lambda_2 - \lambda_3 - \lambda_4)$$

$$\varphi_2(E_g) = \frac{1}{2}(\lambda_1 + \lambda_2 - \lambda_3 - \lambda_4)$$

$$\varphi_1(T_{1u}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\lambda_1 - \lambda_2); \quad \varphi_2(T_{1u}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\lambda_3 - \lambda_4)$$

$$\varphi_3(T_{1u}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\lambda_5 - \lambda_6)$$

Орбитали металла в O_h :

$$3d : E_g; T_{2g}$$

$$4p : T_{1u}$$

$$4s : A_{1g}$$

Качественная картина электронного строения основана на том, что комбинации λ^σ и орбиталей металла с одинаковой симметрией имеют ненулевой интеграл перекрывания, поэтому дадут пару (иногда вырожденных) связывающих/разрыхляющих МО. Например, $\varphi_1(E_g)$, $\varphi_2(E_g)$ и $3d$ -орбитали (E_g), а также $\varphi_1(T_{1u})$, $\varphi_2(T_{1u})$, $\varphi_3(T_{1u})$ и $4p$ -орбитали металла. Получим картину энергетических уровней, приведённую на рисунке 3.3.

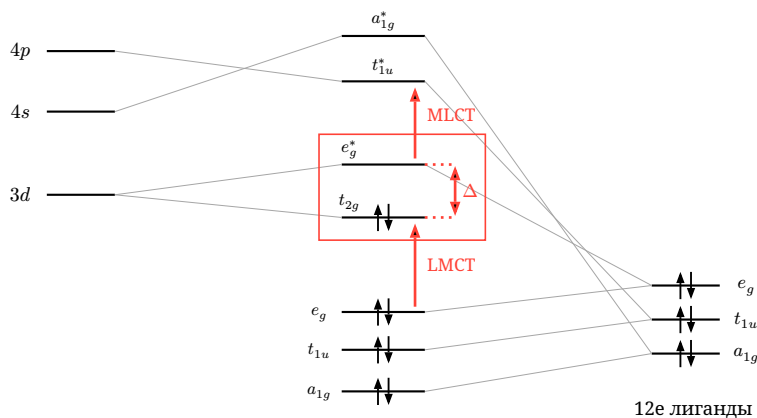


Рис. 3.3. МО ML_6 в октаэдрическом поле лигандов (схематично). В красной рамке — результат теории кристаллического поля (t_{2g} , e_g^* , расщепление Δ).

Выделенная в красную рамку часть рисунка 3.3 обладает следующими свойствами:

- а)** Совпадает с теорией кристаллического поля;
- б)** Эти МО больше «похожи» на АО металла, если лиганды и металл имеют разные по величине кулоновские интегралы (первый семестр, теория МО ЛКАО);
- в)** Заполнение орбиталей зависит от количества электронов у металла и величины параметра Δ :

- «сильное» поле, Δ большое — низкоспиновые комплексы;
- «слабое» поле, Δ маленькое — высокоспиновые комплексы.

Это определяет также магнитные свойства комплекса. Стоит отметить, что подобное описание не учитывает межэлектронное отталкивание. Более корректная процедура описана в пункте 6.

- г)** Шесть связывающих МО и три несвязывающих симметрии t_{2g} составляют правило 18 электронов.

2) λ_i^π — вакантные π -орбитали лигандов (CO , CN^-) или p -АО (галогены). Теперь рассмотрим орбитали лигандов с локальной π -симметрией. Например, p_x , p_y , которые будут иметь меньший интеграл перекрывания в сравнении с σ -орбиталями.

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2'$	I	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	НП
$12\lambda^\pi$	12	0	0	0	-4	0	0	0	0	0	$T_{1g} + T_{2u} + T_{2g} + T_{1u}$

Дополнительно появилось новое перекрывание с $3d$ -орбиталями металла, преобразующимися по T_{2g} . В зависимости от типа лиганда могут реализоваться два случая.

а) Орбитали π -симметрии заполнены (лиганд-донор: F^- , Cl^- , H_2O). В этом случае параметр Δ уменьшается (t_{2g} МО становятся немного разрыхляющими), см. рис. 3.4.

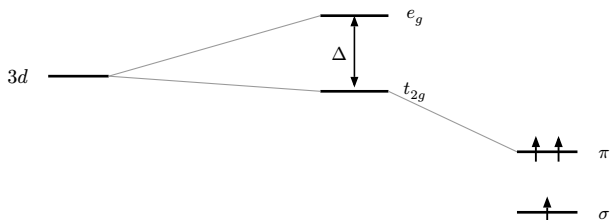


Рис. 3.4. π -донор: t_{2g} слегка разрыхляющие, Δ уменьшается.

б) Орбитали π -симметрии пустые (лиганд-акцептор: CO). В этом случае параметр Δ увеличивается, t_{2g} МО становятся немного связывающими, см. рис. 3.5.

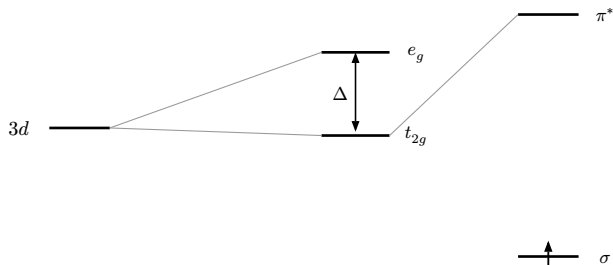


Рис. 3.5. π -акцептор: t_{2g} слегка связывающие, Δ увеличивается.

5. Электронные переходы в координационных соединениях. dd -переходы

Для координационных соединений реализуется 4 типа электронных переходов:

1) LMCT и **2)** MLCT — перенос заряда лиганд $\rightarrow$ металл и металл $\rightarrow$ лиганд соответственно. Обычно имеют большие коэффициенты экстинкции, поскольку разрешены по спину и симметрии.

3) dd — переходы между d -орбиталями металла. Такие переходы запрещены и имеют маленькие коэффициенты экстинкции ϵ .

4) Полосы поглощения лигандов.

Все типы переходов отмечены на схеме теории поля лигандов (рис. 3.3). dd -переходы часто попадают в видимую часть электромагнитного излучения, поэтому определяют окраску комплекса. При этом окраска раствора определяется не тем цветом, соответствующее которому электромагнитное излучение комплекс поглощает, а дополнительным к нему — тем, что комплекс пропускает. При смешении основного и дополнительного цветов получается чёрный. Например, в $[Fe(CN)_6]^{4-}$ цианид —

лиганд сильного поля, расщепление составляет порядка $30\,000\text{ см}^{-1}$, поглощение приходится на УФ и синюю область. Дополнительный к фиолетовому — жёлтый, поэтому раствор имеет светло-жёлтую окраску.

dd -переходы запрещены по чётности и многие по спину. Частичное снятие запрета по чётности вызвано влиянием лигандов: их нецентросимметричным расположением (комплекс без центра инверсии) или нечётными колебаниями ядер координационного соединения.

При описании электронного строения большинства объектов используется адиабатическое приближение (приближение Борна—Оппенгеймера), которое говорит о том, что электронная ВФ лишь параметрически зависит от координат ядер, а полная ВФ системы определяется произведением электронной и ядерной ВФ:

$$\Psi_n = \varphi(q, Q) \cdot \xi(Q),$$

где $\varphi(q, Q)$ — электронная ВФ, $\xi(Q)$ — ядерная ВФ. Тем не менее адиабатическое приближение не всегда выполняется, особенно для орбитально-вырожденных состояний или в области пересечения термов. Рассмотрим возмущение, вызванное малым смещением ядер. Разложим его в ряд по малым смещениям Q :

$$V(q, Q) = V(q, 0) + \sum_{\alpha} (\partial V / \partial Q_{\alpha})_0 \cdot Q_{\alpha} + \dots,$$

где α нумерует ядра. Остановимся в разложении на линейном слагаемом и обозначим $W = \sum_{\alpha} (\partial V / \partial Q_{\alpha})_0 Q_{\alpha}$, тогда поправка к электронной ВФ, вызванная таким возмущением:

$$\varphi_k(q, Q) = \varphi_k(q, 0) + \sum_{j \neq k} \frac{W_{jk}}{\varepsilon_k - \varepsilon_j} \varphi_j(q, 0).$$

Соответственно, к некоторому чётному состоянию может примешиваться нечётное:

$$\varphi_g = \varphi_g^0 + A Q_u \varphi_u,$$

где Q_u — смещение ядра, A — параметр. Тогда вероятность dd -перехода, определяемая дипольным моментом перехода, равна (подставляя $\varphi_{ig} = \varphi_{ig}^0 + A Q_u \varphi_{iu}$):

$$W_{dd} \sim \left| \langle \varphi_{fg} | \vec{d}_u | \varphi_{ig} \rangle \right|^2 = A^2 Q_u^2 \left| \langle \varphi_{fg} | \vec{d}_u | \varphi_{iu} \rangle \right|^2 \neq 0,$$

переход становится частично разрешён. То же самое можно сформулировать на языке симметрии: одновременно с электронным переходом возбуждается колебание, поэтому симметрия возбуждённого состояния равна прямому произведению электронной и колебательной частей, и в обычные правила отбора для $E1$ -переходов нужно подставлять именно эту полную симметрию. Формально в октаэдре dd -переход разрешало бы колебание симметрии A_{1u} , но такого колебания у октаэдрического комплекса нет, поэтому обычно работает трёхкратно вырожденное колебание T_{1u} .

Множитель Q_u^2 существенно влияет на форму полосы поглощения и меняет её температурную зависимость, поскольку он напрямую зависит от частоты нечётного колебания. Например, интенсивность поглощения должна расти с ростом температуры, поскольку при этом растёт населённость колебательного уровня.

Характерные коэффициенты экстинкции dd -переходов:

$$\varepsilon_{dd}(O_h) \sim 1 \text{ М}^{-1}\text{см}^{-1}, \quad \varepsilon_{dd}(T_d) \sim 100 \text{ М}^{-1}\text{см}^{-1}.$$

Для тетраэдрических комплексов увеличение ε связано с нецентросимметричным расположением лигандов (в T_d нет центра инверсии), поэтому для снятия запрета смещения ядер не требуется.

6. Сильное кристаллическое поле

В этом предельном случае $V_{CF} > e^2/r_{ij} > \xi_i \vec{l}_i \vec{s}_i$. Реализуется для d -металлов с ковалентной связью с лигандами. В данном случае КП влияет непосредственно на электронную конфигурацию, ещё до термина, который определяется межэлектронным отталкиванием. Коротко рассмотрим пример d -металла в октаэдрическом поле O_h .

Вид расщепления d -подуровня полем известен из рассмотрения d^1 в среднем КП. Возьмём для примера конфигурацию d^2 , но поскольку в сильном поле расщепляется не терм, а конфигурация, то картина будет такой же, как у d^1 в среднем поле (рис. 3.6).

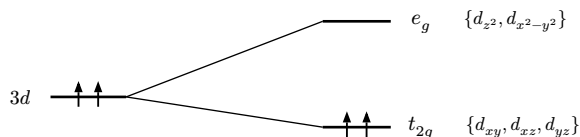


Рис. 3.6. Расщепление электронной конфигурации $3d^2$ в сильном кристаллическом поле симметрии O_h . ЭК: $(t_{2g})^2$.

Основная электронная конфигурация $(t_{2g})^2$. Для неё можно учесть межэлектронное отталкивание и определить терм, ей соответствующий. Используем теорию групп:

$$[t_{2g} \times t_{2g}]_a = t_{1g}, \quad {}^3T_{1g};$$

$$[t_{2g} \times t_{2g}]_s = a_{1g} + e_g + t_{2g}, \quad {}^1A_{1g}, {}^1E_g, {}^1T_{2g}.$$

Можно аналогично рассмотреть первое возбуждённое состояние, учесть в нём e^2/r_{ij} и найти все термы. Затем второе возбуждённое состояние и так далее. В итоге получается картина энергетических уровней (вырождение не показано), см. рис. 3.7.

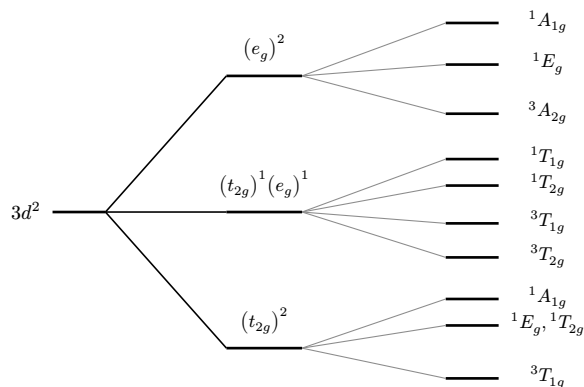


Рис. 3.7. Корреляция конфигураций и термов d^2 в сильном поле O_h .

Чтобы найти энергии этих термов, нужны ВФ. Функции строятся как детерминанты Слейтера на базисе пяти расщеплённых d -орбиталей — трёх t_{2g} и двух e_g . Обозначим орбитали t_{2g} как $\varphi_1 = d_{xz}$, $\varphi_2 = d_{yz}$, $\varphi_3 = d_{xy}$ и найдём одну из функций терма ${}^3T_{1g}$ из конфигурации $(t_{2g})^2$. Возьмём микросостояние $(\varphi_1)^1(\varphi_2)^1$ с $M_S = 1$. В детерминанте по строкам идут спин-орбитали — произведения пространственной орбитали на спин-овую функцию ($\varphi_1\alpha$, $\varphi_1\beta$, $\varphi_2\alpha$ и т.д.), по столбцам — электроны, номера которых указаны в скобках:

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_1(2)\alpha(2) \\ \varphi_2(1)\alpha(1) & \varphi_2(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_2(1)\varphi_1(2)]\alpha(1)\alpha(2).$$

Орбитальная часть здесь антисимметрична, спиновая симметрична, что соответствует триплету. Так как $[t_{2g} \times t_{2g}]_a = t_{1g}$, этот детерминант — одна из трёх орбитальных функций ${}^3T_{1g}$.

Кроме того, все функции должны обладать симметрией терма, а отдельный детерминант ею обладает не всегда, поэтому микросостояния приходится комбинировать. Например, для терма ${}^1A_{1g}$ из ЭК $(t_{2g})^2$ возьмём три микросостояния с дважды занятой орбиталью:

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_1(2)\alpha(2) \\ \varphi_1(1)\beta(1) & \varphi_1(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \varphi_1(1)\varphi_1(2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)];$$

аналогично строятся Ψ_3 (оба электрона на φ_2) и Ψ_4 (оба на φ_3). Каждая из этих функций — синглет, но по отдельности ни одна не преобразуется по неприводимому представлению группы O_h . К симметрии A_{1g} относится их полносимметричная комбинация $1/\sqrt{3}(\Psi_2 + \Psi_3 + \Psi_4)$, а две ортогональные ей комбинации тех же трёх функций дают терм 1E_g . Оставшийся синглет ${}^1T_{2g}$ строится из микросостояний со смешанным заполнением ($\varphi_i\varphi_j$, $i \neq j$).

Наконец, определив таким образом все ВФ всех термов данной ЭК, можно вычислить их энергии. Энергия терма отсчитывается от энергии конфигурации и равна среднему значению оператора межэлектронного отталкивания:

$$\Delta E_{\text{терм}} = \left\langle \Psi_{\text{терм}} \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \Psi_{\text{терм}} \right\rangle.$$

Эти интегралы выражаются через параметры Слейтера—Кондона F^0, F^2, F^4 или через их линейные комбинации A, B, C — параметры Рака. Именно они и описывают величину межэлектронного отталкивания.

7. Диаграммы Танабе—Сугано

Для конкретного комплекса изначально неясно, какой из предельных случаев по величине КП реализуется. При этом можно получить экспериментальные данные, например спектр поглощения (dd -переход). Далее используют специальные корреляционные диаграммы. Разберём пример конфигурации d^2 (ионы Ti^{2+} , V^{3+}). Её термы:

$${}^1G, {}^3F, {}^1D, {}^3P, {}^1S.$$

Корреляция заключается в сопоставлении термов слабого и сильного полей. Если поле слабое, то образование МО комплекса можно рассматривать как небольшое возмущение для уровней свободного иона, то есть понижение симметрии с R_3 до, например, O_h . Используя строчки характеров для термов атомов (лекция 2), можно найти (оставляем только триплетные термы для простоты):

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C'_2$	I	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	НП
3P_g	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	${}^3T_{1g}$
3F_g	7	1	-1	-1	-1	7	-1	1	-1	-1	${}^3A_{2g} + {}^3T_{1g} + {}^3T_{2g}$

Способ нахождения термов в пределе сильного поля описан в разделе 6. Оставляем для простоты только триплетные:

$$(t_{2g})^2 \rightarrow {}^3T_{1g}; \quad (t_{2g})^1(e_g)^1 \rightarrow {}^3T_{2g}, {}^3T_{1g}; \quad (e_g)^2 \rightarrow {}^3A_{2g}.$$

Тогда, зная относительную энергетику термов атома и расположение термов для предельного случая сильного КП, можно построить корреляционную диаграмму слабое поле $\leftrightarrow$ сильное поле. Такие диаграммы носят название диаграмм Танабе—Сугано. Пример для триплетных термов конфигурации d^2 приведён на рисунке 3.8.

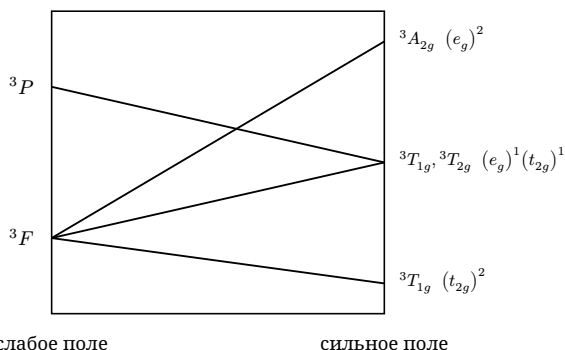
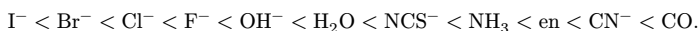


Рис. 3.8. Пример диаграммы Танабе—Сугано для триплетных термов d^2 (O_h).

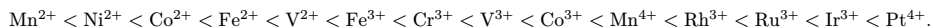
Обычно шкалу оси x выражают в единицах Δ , а шкалу оси y — в параметрах, описывающих межэлектронное отталкивание — в параметрах Рака B и C . Конкретное место рассматриваемого комплекса на диаграмме может быть найдено, если сравнить положения спектроскопических переходов с энергетическими уровнями диаграммы.

8. Ряд лигандов по величине параметра Δ

Удобно также расставить лиганды в ряд по величине Δ . Например, для двух самых распространённых координационных симметрий O_h и T_d существует спектроскопический ряд лигандов:



Лиганды расставлены по увеличению Δ . Для T_d $\Delta_T = -4/9\Delta_{\text{окт}}$, уровни инвертированы и расщепление меньше, поскольку d -орбитали металла меньше направлены на лиганды. Помимо природы лиганда, на Δ также влияет степень окисления металла, поскольку по своей природе взаимодействие металл-лиганд в значительной степени электростатическое. Например, Δ для Fe^{3+} примерно в два раза больше, чем у Fe^{2+} . Для Fe^{2+} $\Delta = 10400 \text{ см}^{-1}$ для $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$ и $\Delta = 33000 \text{ см}^{-1}$ для $\text{L} = \text{CN}^-$. Это свойство хорошо заметно в аналогичном ряду по центральному иону:



Кроме степени окисления, здесь виден и второй фактор: при переходе $3d \rightarrow 4d \rightarrow 5d$ расщепление растёт примерно на 30–50 % на каждый ряд, поскольку $4d$ - и $5d$ -орбитали более протяжённые и сильнее перекрываются с орбиталями лигандов. Поэтому комплексы $4d$ - и $5d$ -металлов почти всегда низкоспиновые.

Лекция 4. Электронная спектроскопия

Электронная спектроскопия изучает переходы между различными электронными состояниями молекулы. Энергии таких переходов обычно лежат в видимой и ультрафиолетовой областях (примерно от 1,5 до 6 эВ), и поглощённый квант переводит один электрон на вышележащую орбиталь. Далее молекуле нужно как-то избавиться от избытка энергии, и путей для этого несколько: часть из них излучательные, часть — нет. Конкуренция между ними определяет, насколько эффективно вещество будет люминесцировать.

В этой лекции сначала разбираются пути передачи энергии, затем принцип Франка—Кондона, который объясняет форму электронных полос и их колебательную структуру. Последняя часть лекции посвящена анизотропии люминесценции: излучённый свет помнит ориентацию молекулы в момент возбуждения, и по тому, насколько быстро эта память теряется, измеряют размеры молекул и вязкость их окружения.

1. Процессы, протекающие с молекулой после возбуждения

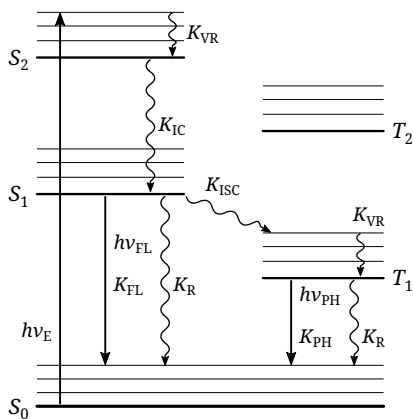


Рис. 4.1. Диаграмма Яблонского. Прямые стрелки — излучательные переходы, волнистые — безызлучательные.

Обозначения на рисунке 4.1: S_0 — основное синглетное состояние, S_1, S_2 — возбуждённые синглетные состояния, T_1, T_2 — возбуждённые триплетные состояния. Константы скорости: K_{FL} — флуоресценция, K_{PH} — фосфоресценция, K_{VR} — колебательная релаксация, K_{IC} — внутренняя конверсия, K_{ISC} — интеркомбинационная конверсия, K_R — безызлучательный перенос энергии.

1) Безызлучательный перенос энергии (K_R). Избыточная энергия рассеивается в результате термического движения молекулы в окружающей среде. Энергия в несколько стадий передаётся молекулам в непосредственной близости с возбуждённым состоянием. Обычно энергия передаётся в колебательные состояния среды. Соответ-

ственно, эффективность сильно зависит от растворителя, поскольку для передачи энергии требуются резонансные условия. Например, H_2O имеет 3 высокоэнергетические колебательные моды, поэтому возбуждённые состояния обычно мало живут в воде (1–10 нс).

Аналогичными процессами являются колебательная релаксация (K_{VR}), которая также происходит при столкновениях в растворе. Характерные времена ≈ 100 фс. Также внутренняя конверсия (K_{IC}) — безызлучательный переход из более высокоэнергетического состояния в состояние с меньшей энергией ($S_2 \rightarrow S_1$ и аналогичные). В данном случае энергия может частично рассеиваться по колебательным состояниям возбуждённой молекулы. Этот процесс может быть быстрым ≈ 100 фс.

2) Флуоресценция (K_{FL}) и фосфоресценция (K_{PH}). Излучательные процессы. В данном случае избыток энергии выделяется в виде фотона. Флуоресценция обычно происходит из первого возбуждённого синглетного состояния (правило Каша). Переход разрешён по спине, поэтому характерные времена достаточно короткие 1–10 нс. Фосфоресценция запрещена по спине, поскольку это переход из возбуждённого триплетного состояния в синглетное. Для эффективной фосфоресценции нужно спин-орбитальное взаимодействие, которое делает переход $^3T_1 \rightarrow ^1S_0$ слабозапрещённым. Характерные времена от микросекунд до десятков секунд.

Оба процесса управляются принципом Франка—Кондона и обычно идут не в нижнее по энергии колебательное состояние. В спектрах поэтому часто видно колебательную структуру основного состояния. При этом сами спектры сдвинуты относительно спектров поглощения в более длинноволновую часть спектра.

3) Интеркомбинационная конверсия (K_{ISC}). В некоторых молекулах внутренняя конверсия и колебательная релаксация могут быть достаточно медленными, и спин-орбитальное взаимодействие успевает вызвать переход из синглета в триплет — интеркомбинационную конверсию. Процесс также происходит в соответствии с принципом Франка—Кондона в точке пересечения поверхностей потенциальной энергии синглета и триплетта, где колебательные ВФ похожи больше всего. Эффективность может быть разной, $\tau \approx 100$ фс – 1 мкс. Тяжёлые атомы в молекуле ускоряют процесс. Гамильтониан спин-орбитального взаимодействия для многоэлектронной системы имеет вид:

$$\hat{H}_{\text{SO}} = \sum_i \zeta_i \vec{l}_i \vec{s}_i,$$

где суммирование идёт по всем e^- в молекуле. Рассмотрим для простоты 2 электрона:

$$\hat{H}_{\text{SO}} = \zeta_1 \vec{l}_1 \vec{s}_1 + \zeta_2 \vec{l}_2 \vec{s}_2 = \frac{1}{2} (\zeta_1 \vec{l}_1 + \zeta_2 \vec{l}_2) (\vec{s}_1 + \vec{s}_2) + \frac{1}{2} (\zeta_1 \vec{l}_1 - \zeta_2 \vec{l}_2) (\vec{s}_1 - \vec{s}_2).$$

Оператор $(\vec{s}_1 + \vec{s}_2)$ коммутирует с $\hat{S}^2$, где S — полный спин, поэтому полный спин поменять не может.

Оператор $(\vec{s}_1 - \vec{s}_2)$ не коммутирует и смешивает синглет и триплет. Например:

$$(\hat{S}_{1z} - \hat{S}_{2z})|00\rangle = (\hat{S}_{1z} - \hat{S}_{2z}) \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha) = \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha) + \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha) = |10\rangle.$$

Множитель $(\zeta_1 \hat{l}_{1z} - \zeta_2 \hat{l}_{2z})/2$ является соответствующей орбитальной частью. Этот оператор преобразуется так же как вращение вокруг оси z , поэтому можно легко найти состояния, которые смешивает спин-орбитальное взаимодействие:

$$\Gamma_S \times \{R_x, R_y, R_z\} \times \Gamma_T = \Gamma^{(0)},$$

где $\{R_x, R_y, R_z\}$ — неприводимые представления вращений вокруг осей x, y, z .

2. Принцип Франка—Кондона

В результате электронного возбуждения в молекуле ядра испытывают изменение в кулоновском взаимодействии из-за перераспределения электронного заряда. Это приводит к изменению поверхности потенциальной энергии, которая управляет движением ядер. При этом динамика положения ядер — это колебание молекулы. Такой одновременный электронно-колебательный переход называют вибронным.

Анализ вибронных переходов основан на принципе Франка—Кондона. Поскольку ядра тяжёлые в сравнении с электронами, то электронный переход происходит при стационарном положении ядер. Положения ядер и тип их движения не меняются в течение перехода, но подстраиваются, когда электроны принимают финальное распределение. Рассмотрим качественную картину для двухатомной молекулы.

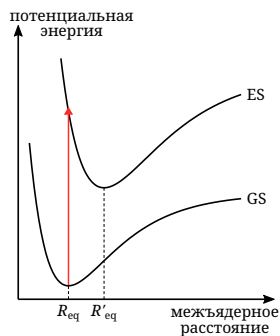


Рис. 4.2. Классическая картина: вертикальный переход из минимума основного состояния GS.

Классическому описанию отвечает рис. 4.2, квантовому — рис. 4.3. Терм возбуждённого состояния (ES) обычно «сдвинут» вправо, поскольку возбуждение добавляет несвязывающего характера в МО, поэтому длины связей немного увеличиваются.

Стартуем из точки минимума (R_{eq}) на терме основного состояния (GS). Это соответствует основному колебательному состоянию. Далее в течение перехода ядра сохраняют своё положение, поэтому происходит вертикальный переход. В этой точке ядра оказываются в поворотной точке колебаний, то есть стационарны. После перехода ядра начинают колебаться с энергией, соответствующей пересечению, и амплитудой, соответствующей точке поворота. Чем сильнее сдвинуты термы друг относительно друга, тем выше попадает вертикальный переход и тем больше энергии сразу уходит в колебания.

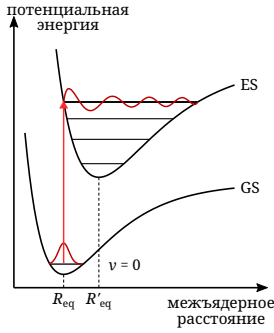


Рис. 4.3. Квантовая картина: переход в колебательное состояние, максимально похожее на GS.

Вертикальность электронного перехода означает, что ВФ ядер при этом не меняется, то есть происходит переход в колебательное состояние, которое больше всего похоже на GS. В адиабатическом приближении, когда $\psi_{\text{полн}} = \psi_{\varepsilon}(q, Q) \cdot \xi_v(Q)$, количественно вероятность перехода определяется параметром Франка—Кондона:

$$F(v, v') = \int \psi_{v'}^*(Q) \psi_0(Q) dQ.$$

Покажем это. Например, рассмотрим переход $\varepsilon, v \rightarrow \varepsilon', v'$, где ε и v — электронное и ядерное состояния соответственно. Вероятность определяется дипольным моментом перехода:

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon' v' | \vec{d} | \varepsilon v \rangle &= \int \int \psi_{\varepsilon'}^*(q, Q) \psi_{v'}^*(Q) [\vec{d}_e + \vec{d}_N] \psi_{\varepsilon}(q, Q) \psi_v(Q) dq dQ, \\ \vec{d} &= -e \sum_i \vec{r}_i + e \sum_I Z_I \vec{R}_I = \vec{d}_e + \vec{d}_N. \end{aligned}$$

Раскрывая по электронной и ядерной частям (второе слагаемое зануляется по ортогональности электронных ВФ):

$$= \int \psi_{v'}^*(Q) \left[\underbrace{\int \psi_{\varepsilon'}^*(q, Q) \vec{d}_e \psi_{\varepsilon}(q, Q) dq}_{\overline{M}_{\varepsilon'\varepsilon}} \right] \psi_0(Q) dQ + \int \psi_{v'}^*(Q) \vec{d}_N \left[\underbrace{\int \psi_{\varepsilon'}^*(q, Q) \psi_{\varepsilon}(q, Q) dq}_0 \right] \psi_0(Q) dQ.$$

Дипольный момент перехода $\overline{M}_{\varepsilon'\varepsilon}$ не зависит от расположения ядер, если они смещаются недалеко от состояния равновесия, поэтому

$$\langle \varepsilon' v' | \vec{d} | \varepsilon v \rangle = \overline{M}_{\varepsilon'\varepsilon} \int \psi_{v'}^*(Q) \psi_0(Q) dQ = \overline{M}_{\varepsilon'\varepsilon} F(v, v').$$

Вероятность перехода пропорциональна параметру Франка—Кондона. Обычно величины $F(v', v)$ не равны 0 для нескольких последовательных колебательных состояний. Характерный пример — антрацен (рис. 4.4). И спектр поглощения, и спектр флуоресценции имеют выраженную колебательную структуру, причём полосы практически зеркально симметричны относительно чисто электронного перехода $0 \rightarrow 0$: в поглощении переходы соответствуют набору колебательных уровней возбуждён-

ного состояния, в испускании — колебательным уровням основного. Совпадение положения $0-0$ в обоих спектрах и есть проявление того, что переход вертикальный.

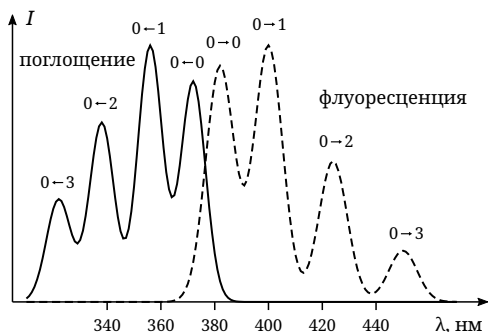


Рис. 4.4. Спектры поглощения и флуоресценции антрацена; колебательная прогрессия и зеркальная симметрия относительно перехода $0-0$.

3. Анизотропия люминесценции

Специальный тип эксперимента, позволяющий получить информацию о вращении молекулы (размер, характерные времена вращения, вязкость окружения). Схема измерения приведена на рисунке 4.5.

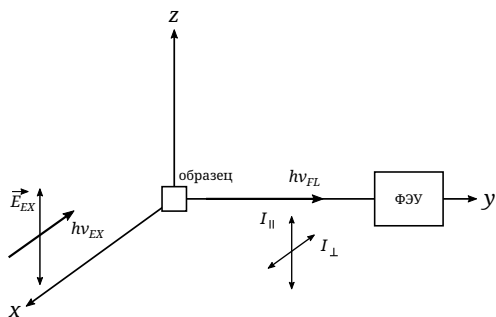


Рис. 4.5. Схема измерения: возбуждение вдоль x , регистрация люминесценции вдоль y через поляризатор.

- 1) Возбуждаем замороженный раствор красителя (или люминофор в плёнке) поляризованным лазерным излучением. Например, с z -поляризацией: $\vec{E}_{EX} = (0, 0, E)$.
- 2) Из-за того, что свет поляризован, молекулы с разной ориентацией дипольного момента будут иметь разную вероятность возбуждения:

$$W \propto |\langle \psi_f | (\vec{d} \cdot \vec{E}) | \psi_i \rangle|^2 = |\vec{E} \langle \psi_f | \vec{d} | \psi_i \rangle|^2.$$

Для равномерного распределения молекул в растворе (замороженный раствор) $\vec{d} = (d \sin \theta \cos \phi, d \sin \theta \sin \phi, d \cos \theta)$. Следим далее за молекулами с произвольной ориентацией, заданной углами θ, ϕ . Считаем переход $i \rightarrow f$ полностью разрешённым и исследуем только эффекты анизотропии:

$$W_{EX} \propto |(\vec{d} \cdot \vec{E})|^2 \propto \cos^2 \theta.$$

3) После возбуждения считаем, что молекулы не вращаются и дипольные моменты возбуждения и флуоресценции направлены одинаково (общий случай разобран в дополнении в конце лекции):

$$\vec{d} = d(\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta).$$

4) Интенсивность люминесценции в произвольном направлении, так же как и интенсивность любого светового потока, можно представить в виде двух потоков $I_{\parallel}$ и $I_{\perp}$, поляризованных по двум взаимно перпендикулярным направлениям.

Для того, чтобы найти интенсивности этих двух потоков, следует сначала уточнить, что именно излучает возбуждённая молекула. Диполь можно считать излучающей антенной. Идеальная антенна не излучает вдоль своей оси, а максимум излучения приходится на перпендикулярное к оси направление. Направление вектора $\vec{E}$ в излучённой волне зависит от точки наблюдения: электромагнитная волна поперечная, поэтому поле всегда перпендикулярно направлению распространения. Итого $\vec{E}$ перпендикулярен лучу зрения и лежит в плоскости, проходящей через ось диполя и точку наблюдения (рис. 4.6).

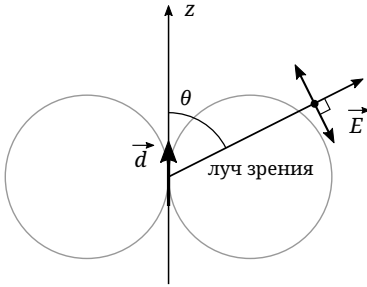


Рис. 4.6. Диполь как антенна: серым показана диаграмма направленности, вдоль оси излучения нет. Вектор $\vec{E}$ перпендикулярен лучу зрения и лежит в плоскости, проходящей через ось диполя и точку наблюдения.

Любую поляризацию для заданного направления распространения можно представить как сумму двух независимых поляризаций, перпендикулярных друг другу и направлению распространения. Поле, которое диполь излучает в направлении $\vec{n}$, — это его проекция на плоскость, перпендикулярную лучу зрения: $\vec{E} \propto \vec{d} - \vec{n}(\vec{n} \cdot \vec{d})$. Поляризатор оставляет от этого поля только проекцию на свою ось $\vec{e}_{\text{пол}}$, а она лежит в той же плоскости, $\vec{n} \cdot \vec{e}_{\text{пол}} = 0$, поэтому вычитаемое слагаемое из скалярного произведения выпадает:

$$I \propto |\vec{E} \cdot \vec{e}_{\text{пол}}|^2 \propto (\vec{d} \cdot \vec{e}_{\text{пол}})^2.$$

Всё определяется ориентацией диполя, а коэффициент пропорциональности (частота, расстояние до детектора, чувствительность прибора) одинаков для всех молекул и уходит в общую константу. Две такие проекции взаимно ортогональны, и в сумме они дают всю интенсивность, излучённую молекулой в этом направлении. Разные молекулы излучают независимо друг от друга, без определённой разности фаз, поэтому их вклады тоже складываются по интенсивностям, а не по амплитудам.

Для определения анизотропии люминесценции проводят два эксперимента в двух взаимно перпендикулярных положениях поляризатора и определяют интенсивности $I_{\parallel}$, $I_{\perp}$. Обозначения $\parallel$ и $\perp$ достаточно условны и на практике часто соответствуют положению относительно поляризации лазера. Поляризатор играет роль «проектора»: в каждом из двух положений он оставляет от поля люминесценции $\vec{E}_{\text{FL}}$ только проекцию на свою ось (рис. 4.7).

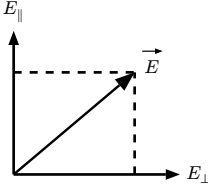


Рис. 4.7. Разложение $\vec{E}_{\text{FL}}$ на две взаимно перпендикулярные составляющие.

Для расчёта интенсивности проектируем на эти два направления, задаваемые некоторыми единичными векторами $\vec{e}$: для $\parallel$ ориентации это $(0, 0, 1)$, для $\perp$ ориентации это $(1, 0, 0)$. По оси y направлен вектор $\vec{k}$ электромагнитной волны. Далее определяем интенсивность люминесценции в этих направлениях как $I \propto (\vec{d} \cdot \vec{e})^2$:

$$I_{\text{FL}}^{\parallel} \propto \cos^2 \theta, \quad I_{\text{FL}}^{\perp} \propto \sin^2 \theta \cos^2 \phi.$$

5) Считаем полную интенсивность люминесценции с учётом поглощения. Количество молекул в интервале углов $\theta + d\theta$ и $\phi + d\phi$ при равномерном распределении:

$$dn = \frac{n_0}{4\pi} \sin \theta d\theta d\phi,$$

где n_0 — концентрация люминофора. Тогда, обозначая за A различные параметры прибора, которые не меняются при повороте поляризатора, получаем для параллельной ориентации:

$$dI^{\parallel} = AW_{\text{EX}} \cdot I_{\text{FL}}^{\parallel} dn = \underbrace{A \frac{n_0}{4\pi}}_{A'} \cos^2 \theta \cdot \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\phi,$$

$$I^{\parallel} = \frac{A'}{4\pi} \int_0^{\pi} \cos^4 \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = \frac{A'}{4\pi} \cdot 2\pi \cdot \frac{2}{5} = \frac{A'}{5}.$$

Аналогично для перпендикулярной компоненты:

$$dI^{\perp} = AW_{\text{EX}} I_{\text{FL}}^{\perp} dn = \underbrace{A \frac{n_0}{4\pi}}_{A'} \cos^2 \theta \sin^2 \theta \cos^2 \phi \sin \theta d\theta d\phi,$$

$$I^{\perp} = A' \int_0^{\pi} \cos^2 \theta \sin^3 \theta d\theta \int_0^{2\pi} \cos^2 \phi d\phi \cdot \frac{1}{4\pi} = \frac{A'}{4\pi} \cdot \pi \left(\frac{2}{3} - \frac{2}{5} \right) = \frac{A'}{15}.$$

6) Считаем степень поляризации (P) по формуле:

$$P = \frac{I^{\parallel} - I^{\perp}}{I^{\parallel} + I^{\perp}} = \frac{1}{2}.$$

Аналогичные измерения можно проводить и для спектров поглощения, там это называется степенью дихроизма d . Термин P в литературе сейчас используется редко.

Вместо него считают анизотропию r , которая нормирована на суммарную интенсивность излучения, а не на интенсивность в заданном направлении:

$$r = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}} = \frac{2}{5}.$$

► Круговой дихроизм

Дихроизм — это разная поглощательная способность образца для двух разных поляризаций. Выше речь шла о линейном дихроизме: сравниваются две взаимно перпендикулярные линейные поляризации, и для этого молекулы в образце должны быть ориентированы, иначе все направления равноправны и разности нет.

В круговом дихроизме (КД) сравнивают поглощение света левой и правой круговой поляризации, $\Delta\varepsilon = \varepsilon_L - \varepsilon_R$. Сама круговая поляризация хиральна, поэтому $\Delta\varepsilon \neq 0$ только у хиральных молекул, а у двух энантиомеров спектры КД зеркальны. Ориентировать образец при этом не нужно: усреднение по всем ориентациям эффект не уничтожает, и КД измеряют в обычном жидком растворе.

Интенсивность полосы КД определяется вращательной способностью $R = \text{Im}(\vec{\mu}_{if} \cdot \vec{m}_{fi})$, где $\vec{\mu}$ — электрический, а $\vec{m}$ — магнитный дипольный момент перехода. Это произведение — псевдоскаляр: оно меняет знак при отражении и потому равно нулю у любой молекулы, имеющей центр инверсии, зеркальную плоскость или зеркально-поворотную ось. Смена знака $\Delta\varepsilon$ при прохождении через полосу поглощения называется эффектом Коттона.

Экспериментально измеряют не столько $\Delta\varepsilon$, сколько эллиптичность θ : линейно поляризованный свет — это сумма двух круговых поляризаций равной амплитуды, одна из них поглощается сильнее, и прошедший свет оказывается эллиптически поляризованным. Главное применение — исследование вторичной структуры биополимеров. В частности, α -спираль даёт характерные отрицательные полосы при 208 и 222 нм, β -структура — минимум около 218 нм, что позволяет следить, например, за денатурацией белка. У люминесценции есть аналог этого метода — круговая поляризация люминесценции, которая несёт информацию о хиральности возбуждённого состояния.

4. Возбуждение неполяризованным светом

Неполяризованное излучение — это смесь двух независимых потоков фотонов с взаимно перпендикулярной поляризацией, смесь 1 к 1, поскольку у волны ещё всегда есть вектор распространения $\vec{k}$ (рис. 4.8).

Тогда $\vec{d} = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)$, $\vec{E}_{\text{EX}} = (0, 1, 1)E$, откуда

$$W_{\text{EX}} \propto (\sin \theta \sin \phi + \cos \theta)^2.$$

Дальше проводим расчёт P или r аналогично описанному случаю поляризованного возбуждающего излучения, получится $P = \frac{1}{3}$, $r = \frac{1}{4}$.

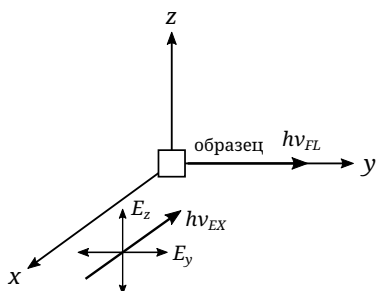


Рис. 4.8. Возбуждение неполяризованным светом: $\vec{E}_{EX}$ имеет компоненты E_y и E_z .

► Поляризаторы

Неполяризованное излучение имеет одинаковые амплитуды электрического поля $\vec{E}$ перпендикулярно к направлению распространения. У поляризованного излучения одна из них больше. Поляризатор пропускает излучение, только когда вектор $\vec{E}$ сонаправлен с осью поляризатора (рис. 4.9).

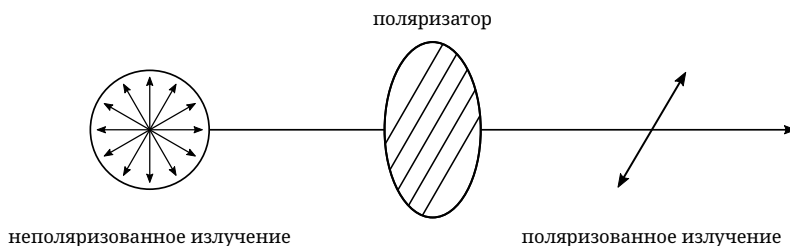


Рис. 4.9. Поляризатор пропускает только компоненту с $\vec{E}$ вдоль своей оси.

Примеры поляризаторов:

1) Поляризатор Глана—Томпсона. Призма из кальцита, у которого показатель преломления зависит от направления относительно оптической оси кристалла, то есть от поляризации. Призму обрезают под углом, чтобы одна компонента излучения отразилась. Вторая идентичная призма нужна, чтобы подправить направление прошедшего излучения обратно.

2) Плёночный поляризатор. Плёнка растянутого полимера (обычно поливиниловый спирт с йодом), которая поглощает только одну компоненту излучения, для которой $\vec{d} \parallel \vec{E}$. Вытянутые проводящие цепи полимера работают как система параллельных штрихов: если $\vec{E}$ параллелен штрихам, вдоль них течёт ток и энергия волны уходит в тепло. Если $\vec{E}$ перпендикулярен штрихам, электронам двигаться некуда и волна проходит. Такие плёнки дешёвые и работают в широкой спектральной полосе, но поляризуют хуже призмы и заметно поглощают полезную компоненту.

3) Проволочная решётка. Тот же принцип, но штрихи — металлические. Используется сетка из параллельных проволок с шагом заметно меньше длины волны. Компонента $\vec{E}$ вдоль проволок индуцирует в них ток и отражается, в то время как перпендикулярная компонента проходит сквозь решётку. Это стандартный поляризатор для микроволнового и ИК-диапазона, где шаг решётки — доли миллиметра и её несложно сделать. Для видимого света нужен шаг порядка 100 нм. Такие решётки из алюминиевых нанонитей делают литографией.

5. Вращательная деполяризация

До сих пор раствор был заморожен и молекулы стояли на месте. В жидком растворе молекула успевает повернуться ещё до того, как излучит, и в этот момент её диполь смотрит уже не туда, куда смотрел при возбуждении. Память об исходной ориентации теряется, поляризация люминесценции падает — это и есть вращательная деполяризация. Эффект определяется отношением двух времён: если время жизни возбуждённого состояния много меньше времени поворота, $\tau_{\text{FL}} \ll \tau_{\text{ROT}}$, молекула не успевает повернуться и $P = P_0$. В обратном случае ориентация забывается полностью и поляризация исчезает. Промежуточный случай соответствует идее всего метода: измеряя P , находят τ_{ROT} , а через него оценивают размер молекулы или вязкость её окружения.

Уравнение Левшина—Перрена описывает изменение P при вращательной деполяризации:

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + \left(\frac{1}{P_0} - \frac{1}{3} \right) \frac{\tau_{\text{FL}}}{\tau_{\text{ROT}}},$$

где P_0 — степень поляризации в отсутствие вращения. В модели Стокса—Эйнштейна $\tau_{\text{ROT}} = \eta V / (kT)$. Здесь η — вязкость, $V = 4\pi R^3 / 3$ — объём люминофора. Поступательное броуновское движение не оказывает влияния на степень поляризации. Также на степень поляризации влияет присутствие других молекул в растворе, что приводит к тушению люминесценции. Тушение укорачивает τ_{FL} , поэтому молекула успевает повернуться меньше и поляризация, наоборот, растёт.

► Вывод уравнения Левшина—Перрена

Используются следующие приближения:

- 1) Изотропное распределение молекул в образце;
- 2) Дипольный характер излучения молекул;
- 3) «Экспоненциальность» люминесценции;
- 4) Модель Стокса—Эйнштейна для вращения молекул.

Запишем степень анизотропии люминесценции в некоторый момент времени t :

$$r(t) = \frac{I_{\parallel}(t) - I_{\perp}(t)}{I_{\parallel}(t) + 2I_{\perp}(t)};$$

обозначим r_0 предельную анизотропию при $t = 0$. Величина $r(t)$ описывается экспоненциальным законом:

$$r(t) = r_0 \exp(-6Dt),$$

где D — коэффициент вращательной диффузии. Учитывая также экспоненциальное затухание люминесценции, получим:

$$r = \frac{r_0}{\tau_0} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}(1 + 6D\tau_0)\right) dt = r_0(1 + 6D\tau_0)^{-1},$$

где τ_0 — время жизни возбуждённых состояний. В модели Стокса—Эйнштейна коэффициент вращательной диффузии равен $D = kT/(6\eta V)$, тогда:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r_0} \left(1 + \frac{kT}{\eta V} \tau_0\right).$$

Или аналогично для степени поляризации:

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + \left(\frac{1}{P_0} - \frac{1}{3}\right) \frac{kT}{\eta V} \tau_0.$$

Измеряя P при разной температуре T или вязкости η , можно определить объём молекулы (рис. 4.10):

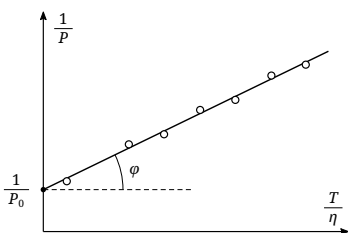


Рис. 4.10. Зависимость $1/P$ от T/η . Наклон даёт объём молекулы.

$$\operatorname{tg} \phi = \left(\frac{1}{P_0} - \frac{1}{3}\right) \frac{k\tau_0}{V}.$$

Обычно предельное P_0 не достигается, поскольку:

- 1) Симметрия молекулы понижает P_0 . Дипольные моменты поглощения и излучения совпадают по направлению далеко не всегда. Если два перехода принадлежат разным неприводимым представлениям, между моментами есть угол β , и предельная поляризация падает (см. дополнение в конце лекции). У молекул с вырожденным возбуждённым состоянием, например у бензола, выделенного направления у момента перехода нет вообще: поглощение выбирает не ось, а плоскость;
- 2) На люминесцирующую молекулу оказывают влияние другие молекулы (в основном состоянии), находящиеся в растворе;
- 3) Диполи не полностью неподвижны в процессе излучения, поворот влияет на P :

$$P = \frac{3 \cos^2 d - 1}{3 + \cos^2 d};$$

- 4) Экспериментально сложно попасть в требуемое T/η .

► Общее уравнение анизотропии

Все результаты этой лекции — частные случаи одного соотношения. Пусть распределение излучающих диполей симметрично относительно оси z . Это корректно, если возбуждающий свет поляризован вдоль неё. Тогда $I_{\parallel} \propto \langle \cos^2 \theta \rangle$, где угловые скобки означают усреднение по всем возбуждённым молекулам. Перпендикулярную компоненту регистрируют вдоль оси x , поэтому $I_{\perp} \propto \langle \sin^2 \theta \cos^2 \phi \rangle$. Из-за симметрии относительно z азимутальный угол распределён равномерно и $\langle \cos^2 \phi \rangle = 1/2$ — поперечная часть диполя делится поровну между осями x и y , а в детектор попадает только x . Определение анизотропии сразу даёт

$$r = \frac{3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1}{2} = \langle P_2(\cos \theta) \rangle,$$

где P_2 — полином Лежандра второй степени. Знаменатель $I_{\parallel} + 2I_{\perp}$ равен полной излучённой интенсивности и от ориентации не зависит, поэтому анизотропия аддитивна: для смеси люминофоров $r = \sum_i f_i r_i$, где f_i — доли в суммарном излучении. Со степенью поляризации так не выходит — из-за этого r её и вытеснила.

Молекулы в замороженном растворе распределены изотропно, но возбуждение выбирает их с весом $W_{\text{EX}} \propto \cos^2 \theta$ (фотоселекция), с ним и нужно усреднять:

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\int_0^{\pi} \cos^2 \theta \cdot \cos^2 \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^{\pi} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta} = \frac{2/5}{2/3} = \frac{3}{5},$$

откуда $r_0 = (3 \cdot 3/5 - 1)/2 = 2/5$ — то же предельное значение и те же интегралы, что в разделе 3.

Если моменты поглощения и излучения не параллельны, а составляют угол β , излучающий диполь равномерно размазан по конусу вокруг поглощающего. Усреднение по конусу даёт теорема сложения для полиномов Лежандра, $\langle P_2(\cos \theta_{\text{изл}}) \rangle = P_2(\cos \beta) \cdot \langle P_2(\cos \theta_{\text{полг}}) \rangle$, поэтому

$$r_0 = \frac{2}{5} \cdot \frac{3 \cos^2 \beta - 1}{2}.$$

Отсюда $r_0 = 0,4$ при $\beta = 0$, нуль при $\beta = 54,7^\circ$ и отрицательная анизотропия $r_0 = -0,2$ при $\beta = 90^\circ$. Через степень поляризации, $P = 3r/(2+r)$, это и есть формула из пункта 3) списка выше:

$$P_0 = \frac{3 \cos^2 \beta - 1}{3 + \cos^2 \beta}.$$

Наконец, каждый независимый поворот диполя на угол ω_i умножает анизотропию на свой множитель:

$$r = \frac{2}{5} \prod_i \frac{3\langle \cos^2 \omega_i \rangle - 1}{2}.$$

Вращение молекулы — один из них: для него $\langle P_2 \rangle = \exp(-6Dt)$, и усреднение по экспоненциальному затуханию люминесценции даёт уравнение Левшина—Перрена.

Лекция 5. Тушение люминесценции

Тушение — это любой физический процесс, который уменьшает интенсивность люминесценции. Существует большое количество разновидностей процессов тушения люминесценции, природа которых существенно различается. Это тушение в результате нагрева раствора, тушение при добавлении различных примесей, тушение, связанное с увеличением концентрации растворённого вещества. Процессы тушения часто делят на две группы:

1) Статическое тушение. Образование комплексов в основном состоянии. Комплекс AD в основном состоянии не флуоресцирует, а свободный краситель возбуждается и излучает как обычно:



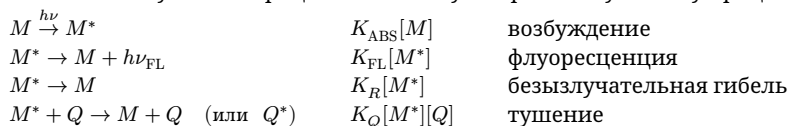
Время жизни возбуждённого состояния τ_{EX} при этом не меняется.

2) Динамическое тушение. Воздействие непосредственно на возбуждённые молекулы. Безызлучательная дезактивация в этом случае происходит в результате передачи энергии от возбуждённых молекул к добавке или благодаря конверсии энергии возбуждения в колебания ядер. Время жизни возбуждённого состояния τ_{EX} в этом случае укорачивается.

1. Тушение при столкновениях

Рассмотрим сначала тушение, связанное со случайными столкновениями между молекулами люминофора и тушителем. Тушитель — это посторонняя примесь, добавляемая к раствору люминофора. Обычно это O_2 , амины, молекулы с тяжёлыми атомами.

Опишем кинетику такого процесса. Используем простейшую схему процессов:



Обычно доля возбуждённых состояний в растворе в любой момент времени мала (если интенсивность возбуждения несильно высока), $[M] \approx \text{const}$. Тогда, обозначив $I_{\text{ABS}} = K_{\text{ABS}}[M]$, получим:

$$\frac{d[M^*]}{dt} = I_{\text{ABS}} - (K_{\text{FL}} + K_R + K_Q[Q])[M^*],$$

$$\frac{d[M^*]}{dt} = I_{\text{ABS}} - (K_{\text{FL}} + K_R)[M^*], \quad [Q] = 0.$$

В условиях постоянного облучения быстро устанавливается стационарное состояние, $d[M^*]/dt = 0$. Время жизни возбуждённого состояния составляет наносекунды, поэтому населённость успевает подстроиться под уровень облучения.

Введём понятие квантового выхода флуоресценции φ :

$$\varphi = \frac{\text{число высвеченных фотонов}}{\text{число поглощённых фотонов}} = \frac{\text{скорость флуоресценции}}{\text{скорость поглощения}} = \frac{W_{\text{FL}}}{W_{\text{ABS}}}.$$

Скорость флуоресценции $W_{\text{FL}} = K_{\text{FL}}[M^*]$. Скорость поглощения $W_{\text{ABS}} = K_{\text{ABS}}[M] = I_{\text{ABS}}$, что в стационаре равно $(K_{\text{FL}} + K_R + K_Q[Q])[M^*]$ (или $(K_{\text{FL}} + K_R)[M^*]$ без тушителя). Тогда

$$\varphi_Q = \frac{K_{\text{FL}}}{K_{\text{FL}} + K_R + K_Q[Q]}, \quad \varphi_0 = \frac{K_{\text{FL}}}{K_{\text{FL}} + K_R}.$$

Отношение квантовых выходов равно отношению наблюдаемой интенсивности флуоресценции:

$$\frac{I_0}{I_Q} = \frac{\varphi_0}{\varphi_Q} = \frac{K_{\text{FL}} + K_R + K_Q[Q]}{K_{\text{FL}} + K_R} = 1 + \frac{K_Q[Q]}{K_{\text{FL}} + K_R}.$$

Определяя время жизни возбуждённого состояния в отсутствие тушителя как $\tau_{\text{FL}} = 1/(K_{\text{FL}} + K_R)$, получаем уравнение Штерна—Фольмера:

$$\frac{I_0}{I_Q} = 1 + \tau_{\text{FL}} K_Q[Q].$$

Определение τ_{FL} берётся из следующего. Пусть с возбуждённым состоянием протекает только один процесс $M^* \xrightarrow{K_{\text{FL}}} M + h\nu$. Время жизни M^* — это среднее время, которое молекула проводит в возбуждённом состоянии. Тогда очевидно, что

$$[M^*] = [M^*]_0 \exp(-K_{\text{FL}} t), \quad \tau = \frac{1}{[M^*]_0} \int_0^\infty [M^*] dt = \int_0^\infty \exp(-K_{\text{FL}} t) dt = \frac{1}{K_{\text{FL}}}.$$

Обычно помимо флуоресценции всегда есть безызлучательная гибель M^* , поэтому $\tau_{\text{FL}} = 1/(K_{\text{FL}} + K_R)$. Есть специальное понятие «natural lifetime», которое определяется без безызлучательных процессов: $\tau_N = 1/K_{\text{FL}}$. Очевидно, что $\tau_{\text{FL}} \leq \tau_N$. Аналогично можно посчитать и время жизни некоторого флуорофора в присутствии тушителя:

$$\tau_Q = \frac{1}{K_{\text{FL}} + K_R + K_Q[Q]}, \quad \tau_Q \leq \tau_{\text{FL}} \quad \text{динамическое тушение.}$$

Константа скорости K_Q в уравнении Штерна—Фольмера обычно диффузионная, $K_Q \approx 10^{10} \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$, поскольку молекулы M^* и Q должны встретиться для тушения. Диффузионный предел реализуется для декстеровского механизма тушения (см. ниже) и эффекта тяжёлого атома: оба требуют перекрывания орбиталей, то есть контакта молекул. Фёрстеровский процесс идёт через диполь-дипольное взаимодействие на расстоянии в десятки ангстрем, встречаться молекулам не нужно, и диффузия его не ограничивает. Это заметно и в эксперименте: формально посчитанная по Штерну—Фольмеру константа тушения выходит больше диффузионного предела, что и служит признаком нестолкновительного механизма.

Проводя серию экспериментов при разной концентрации тушителя и зная τ_{FL} люминофора, можно определить константу тушения K_Q по наклону прямой Штерна—Фольмера (рис. 5.1). Само τ_{FL} можно определить, записав зависимость

интенсивности флуоресценции от времени $I_0(t)$, — так называемую время-разрешённую флуоресценцию.

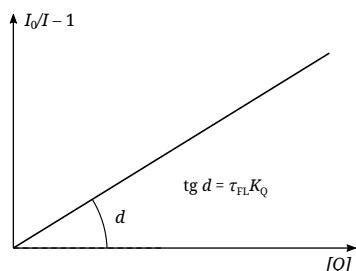


Рис. 5.1. Зависимость $I_0/I - 1$ от концентрации тушителя $[Q]$. Наклон даёт $\tau_{\text{FL}} K_Q$.

► Время-коррелированный счёт одиночных фотонов

Стандартный способ измерить τ_{FL} — метод TCSPC (time-correlated single photon counting). Образец возбуждают короткими импульсами с высокой частотой повторения, причём интенсивность подбирают настолько малой, что на один импульс приходится не больше одного зарегистрированного фотона. Для каждого события измеряют время между импульсом возбуждения и приходом фотона. Накопив много таких событий, строят гистограмму, которая и есть кривая затухания люминесценции (рис. 5.2).

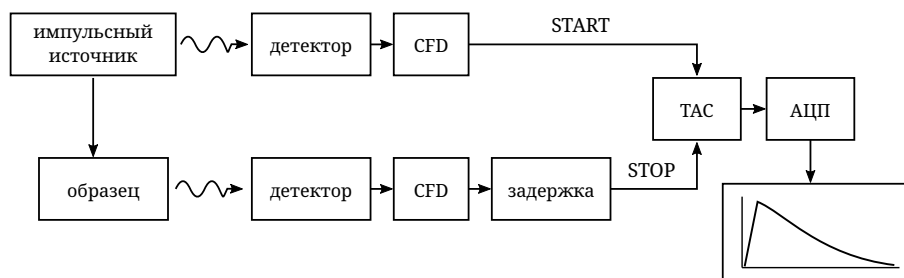


Рис. 5.2. Схема установки TCSPC. Опорный канал даёт START, канал сигнала — STOP. Преобразователь время-амплитуда (ТАС) и АЦП формируют гистограмму времён прихода фотонов.

Ключевой элемент схемы — CFD (constant fraction discriminator). Он формирует логический импульс START или STOP не в момент достижения фиксированного уровня напряжения, а тогда, когда сигнал с детектора достигает заданной доли своей максимальной амплитуды. Благодаря этому момент срабатывания не зависит от амплитуды импульса, которая от события к событию заметно меняется, и не появляется дополнительного разброса по времени. Линия задержки в канале STOP нужна для того, чтобы полезный сигнал всегда приходил позже сигнала START.

2. Тушение с переносом энергии и обменом электронами

Тушитель с тяжёлым атомом действует через спин-орбитальное взаимодействие и энергию у люминофора не забирает. Если же тушение идёт с переносом энергии, механизмов два:

1) Dexter energy transfer; контактный, столкновительный, обменный механизм. Безызлучательный процесс с обменом электронами, для которого требуется перекрытие МО между M^* и Q , $R \approx 10\text{--}15 \text{ \AA}$.

2) Förster resonance energy transfer (FRET); диполь-дипольный механизм передачи энергии. Безызлучательный процесс с обменом энергии между M^* и Q , $R \approx 100\text{--}150 \text{ \AA}$. Используется для измерения расстояний в биологических объектах.

А. Декстеровский механизм

Две молекулы или две части в молекуле обмениваются электронами при непосредственном контакте. Может быть два варианта:

1) Синглетный (рис. 5.3).

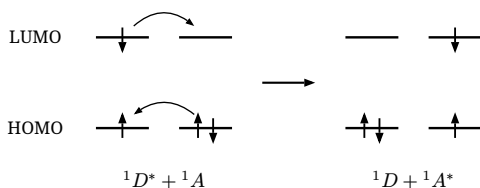


Рис. 5.3. Синглетный обмен электронами по механизму Декстера.

2) Триплетный (рис. 5.4).

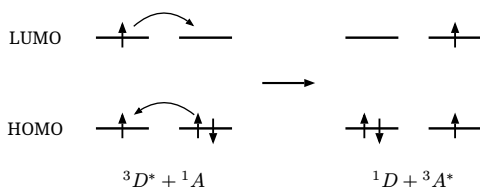


Рис. 5.4. Триплетный обмен. Полный спин системы сохраняется (правило Вигнера).

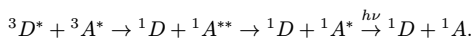
В столкновениях молекул полный электронный спин не должен изменяться (Wigner spin conservation rule). Для обмена электронами МО донора (D^*) и акцептора (A) должны перекрываться, тогда между ними возникает обменное взаимодействие. Кроме того, процесс является резонансным, спектр поглощения A и флуоресценции/фосфоресценции D должны перекрываться. Необходимость перекрывания МО означает, что молекулы должны быть близко друг к другу, процесс столкновительный. Обменное взаимодействие спадает с расстоянием экспоненциально, поскольку так же спадают хвосты волновых функций. Константа скорости декстеровского процесса:

$$K_{\text{Dex}} = KJ \exp(-2R_{\text{DA}}/L),$$

где J — интеграл спектрального перекрытия (поглощения и люминесценции), K — эмпирическая константа, R_{DA} — расстояние между D и A , L — сумма ван-дер-ваальсовых радиусов A и D .

► Триплет-триплетная аннигиляция

Особый случай декстеровского обмена: возбуждены обе молекулы и обе находятся в триплетном состоянии. При встрече они обмениваются электронами так, что одна скатывается в основное состояние, а вторая получает весь излишек энергии и оказывается в высоковозбуждённом синглетном состоянии, откуда после колебательной релаксации высвечивает квант (рис. 5.5):



Правило Вигнера при этом выполняется: у пары триплетов 9 спиновых состояний — один синглет, три триплета и пять квинтетов, поэтому по синглетному каналу идёт лишь 1/9 встреч (квинтет по энергии обычно недоступен).

Поскольку $E_T < E_S$, но $2E_T > E_S$, излучённый квант оказывается больше поглощённого. Пара сенсibilизатор-эмиттер (например, порфирина платины и 9,10-дифенилантрацен) превращает зелёный свет в синий. Флуоресценция при этом приходит с задержкой: её скорость задана временем жизни триплетов (микросекунды и больше), а интенсивность квадратична по мощности возбуждения — на один излучённый квант нужны две возбуждённые молекулы. В органических светодиодах этот же механизм служит источником потерь при высоких плотностях возбуждения.

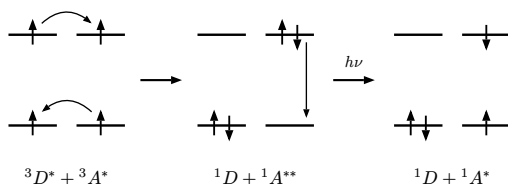


Рис. 5.5. Триплет-триплетная аннигиляция: $E_T < E_S$, происходит увеличение энергии кванта излучения.

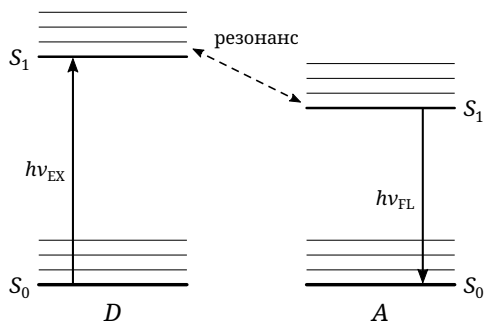


Рис. 5.6. FRET: резонансная передача энергии возбуждения от донора D к акцептору A .

Б. FRET

Механизм передачи энергии связан с кулоновским взаимодействием между электронами. Диполь-дипольное взаимодействие спадает по величине как $1/r^3$. Это достаточно медленно. В связи с этим характерные расстояния FRET могут быть достаточно большими, до 100–150 Å. Передача энергии резонансная (рис. 5.6), поэтому спектры поглощения и флуоресценции должны перекрываться.

Вероятность передачи энергии определяется матричным элементом:

$$W \propto |\langle \psi_f | \hat{V} | \psi_i \rangle|^2, \quad \psi_f = \psi_A \psi_D, \quad \psi_i = \psi_D \psi_A.$$

Возмущение имеет вид кулоновского взаимодействия, которое в дипольном приближении даёт

$$\hat{V} = \sum_i \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}} \rightarrow \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 R} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{d}_1 \vec{d}_2}{R^3} + \dots$$

Обычно у молекул $q_i = 0$, поэтому первое ненулевое слагаемое — дипольное, тогда

$$W \propto \left| \frac{\langle \psi_D | \vec{d}_1 | \psi_D \rangle \langle \psi_A | \vec{d}_2 | \psi_A \rangle}{R^3} \right|^2. \quad (1)$$

В числителе стоят дипольные моменты перехода, соответствующие флуоресценции D и поглощению A . Итого константа скорости процесса:

$$K_{\text{FRET}} = \frac{1}{\tau_0} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6,$$

где R — расстояние между A^* и D , τ_0 — время флуоресценции D в отсутствие A (должны успеть передать энергию, пока не высветили), R_0 — радиус Фёрстера, характерное расстояние, где эффективность передачи энергии 50%. В радиус Фёрстера входят три величины: ориентационный фактор, квантовый выход донора энергии и интеграл перекрывания спектра флуоресценции донора со спектром поглощения акцептора. Для свободного вращения ориентационный фактор даёт коэффициент 2/3. Кроме того, реального поглощения и испускания кванта во FRET не происходит.

Кинетика FRET может быть неэкспоненциальной. Точнее, отклонение от экспоненты определяется тем, закреплены ли донор и акцептор друг относительно друга. Если расстояние между D и A фиксировано, кинетика остаётся экспоненциальной, просто скорость релаксации возрастает на K_{FRET} . При свободном движении молекул расстояние меняется за время жизни возбуждённого состояния, и в показателе экспоненты появляется дополнительное слагаемое, пропорциональное $\sqrt{t}$.

► Скорость переноса энергии по золотому правилу Ферми

Выражения для K_{FRET} можно получить более точно. Скорость перехода определяется вероятностью в единицу времени, которая задаётся золотым правилом Ферми:

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \hat{V} | i \rangle|^2 \rho(E_f),$$

где $\rho(E_f)$ — плотность состояний в конечном состоянии. Именно $\rho(E_f)$ и даёт интеграл перекрытия спектров, а матричный элемент — зависимость от расстояния и от взаимной ориентации диполей.

Взаимодействие двух систем зарядов раскладывается по мультиполям. Заряда у молекул обычно нет, поэтому первое ненулевое слагаемое — дипольное:

$$\hat{V} \approx \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R^3} [(\vec{d}_D \vec{d}_A) - 3(\vec{d}_D \vec{n})(\vec{d}_A \vec{n})] = \frac{|\vec{d}_D||\vec{d}_A|}{4\pi\epsilon_0 R^3} (\cos \theta_{DA} - 3 \cos \theta_D \cos \theta_A),$$

где $\vec{n} = \vec{R}/R$ — единичный вектор вдоль линии, соединяющей D и A , θ_{DA} — угол между дипольными моментами перехода, а θ_D и θ_A — углы между каждым из них и вектором $\vec{n}$. Второй множитель — ориентационный фактор. Для свободного вращения его квадрат в среднем равен $2/3$. Первый множитель даёт зависимость от расстояния, из которой после возведения в квадрат и получается $1/R^6$.

В. Модель чёрной сферы Перрена

В твёрдом теле, когда диффузия заморожена, механизм Декстера можно рассмотреть в предельном случае так называемой чёрной сферы Перрена. Экспоненциальную константу скорости K_{Dex} аппроксимируют ступенчатой функцией:

$$K = \begin{cases} \infty & \text{при } R \leq R_\Omega \\ 0 & \text{при } R > R_\Omega \end{cases}$$

где R_Ω — радиус чёрной сферы (рис. 5.7).

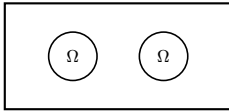


Рис. 5.7. Сферы тушения Ω вокруг молекул акцептора в объёме раствора V .

Определим квантовый выход люминесценции в этом случае. В растворе N молекул акцептора, вокруг каждой из них — сфера объёмом Ω , V — объём раствора. Всё, что попадает в сферы Ω , мгновенно тушится. Вероятность попасть в Ω — это Ω/V , тогда не попасть — $(1 - \Omega/V)$. Если сфер N штук, то

$$W_{\text{не}} = \left(1 - \frac{\Omega}{V}\right)^N = \left(1 - \frac{\Omega}{V}\right)^{C_A V} \xrightarrow{V \rightarrow \infty} \exp(-\Omega C_A), \quad C_A = \frac{N}{V}, \quad \Omega = \frac{4}{3}\pi R_\Omega^3,$$

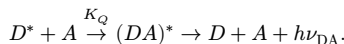
где использован предел $\lim_{x \rightarrow \infty} (1 + k/x)^x = e^k$, а C_A — концентрация акцептора (в $1/\text{м}^3$). Флуоресцировать будут только те молекулы, что не попали в сферы:

$$\varphi = \varphi_0 \exp(-\Omega C_A),$$

где φ_0 — квантовый выход без тушителя.

Г. Образование комплексов в возбуждённом состоянии

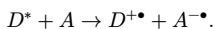
Ещё один специфический механизм тушения:



Обычно это диффузионный процесс. Комплекс (эксиплекс) устойчив только в возбуждённом состоянии. Типичные системы: нафталин и ароматические амины.

Д. Перенос электрона, теория Маркуса

В растворе должны быть донор и акцептор электронов:



Они могут образовывать комплекс с переносом заряда.

Е. Ускорение интеркомбинационной конверсии

Тушитель может и не забирать энергию, а лишь помогать люминофору перейти в триплетное состояние. Так действуют парамагнитные частицы (например, растворённый O_2) и молекулы с тяжёлыми атомами: они усиливают спин-орбитальное взаимодействие и ускоряют интеркомбинационную конверсию. Заселённость синглета падает, а вместе с ней и эффективность флуоресценции.

► Принцип работы лазера

LASER — light amplification by stimulated emission of radiation. Принцип работы лазера заключается в использовании стимулированной эмиссии и инверсной населённости. При стимулированной эмиссии один фотон вызывает испускание второго (рис. 5.8).

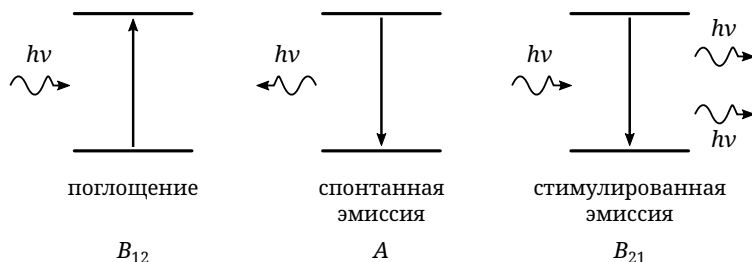


Рис. 5.8. Три излучательных процесса квантово-механической системы: поглощение, спонтанная и стимулированная эмиссия.

Принципиальное отличие спонтанной эмиссии от вынужденной эмиссии и от поглощения — отсутствие внешнего воздействия (падающего света). Возбуждённое состояние является стационарным, поэтому в отсутствие внешнего воздействия квантовая механика утверждает, что атом должен находиться в нём бесконечно долго. Противоречие снимается тем, что сам движущийся электрон создаёт электромагнитное поле, которое действует и на него самого. Это обратное действие обычно игнорируют, но именно оно и вызывает спонтанную эмиссию. При поглощении и вынужденном испускании энергия, наоборот, заимствуется у электромагнитного поля или передаётся ему. Теория излучательных процессов создана Эйнштейном. Два

разных процесса эмиссии описываются коэффициентами Эйнштейна A и B . Выражения для них можно найти в [3, Ch. 6].

Типичный лазер состоит из 4 основных компонент (рис. 5.9):

- 1) Источник накачки (лампа, электрический ток, ...);
- 2) Рабочая среда (Nd:YAG; Ti:sapphire, ...);
- 3) Оптический резонатор из двух зеркал — одно отражает не полностью. Резонатор создаёт положительную обратную связь для накопления фотонов;
- 4) Затвор для импульсных лазеров.

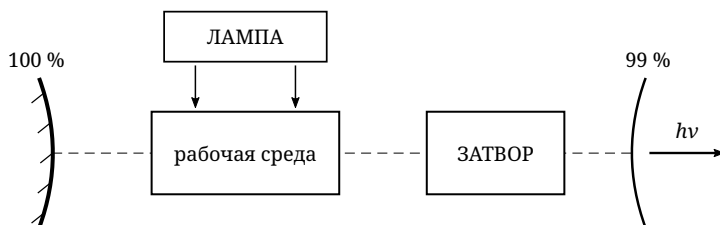


Рис. 5.9. Устройство лазера: накачка, рабочая среда и оптический резонатор с затвором (Q -switch).

Для лазерной генерации рабочая среда должна представлять собой как минимум трёхуровневую систему (рис. 5.10). В двухуровневой системе не удастся создать инверсную населённость. Максимум — это выравнивание населённостей, чего обычно недостаточно для лазерной генерации.

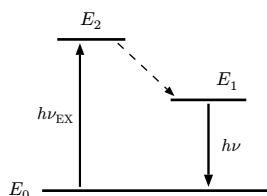


Рис. 5.10. Трёхуровневая система: E_2 короткоживущее ($\tau \approx 10^{-8}$ с), E_1 долгоживущее метастабильное ($\tau \approx 10^{-3}$ с).

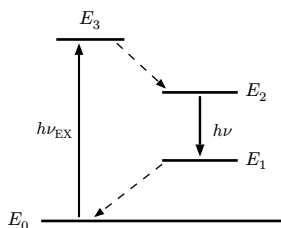


Рис. 5.11. Четырёхуровневая система: E_3, E_1 короткоживущие, E_2 метастабильное.

В процессе работы состояние E_2 накачивается. Создаётся инверсная населённость, поскольку E_1 долгоживущее, и в какой-то момент возникает генерация. При использовании четырёхуровневой системы принцип такой же (рис. 5.11), но проще создать

инверсную населённость, поскольку состояние E_1 короткоживущее в отличие от E_0 для предыдущей схемы.

По своему типу работы лазеры бывают непрерывные и импульсные. Для осуществления генерации в импульсном режиме в лазер добавляют специальный элемент, который позволяет быстро изменить добротность резонатора Q . Сначала этот элемент создаёт высокие потери, например отражая или поглощая излучение (низкий Q). В этот момент в рабочей среде накапливается инверсная населённость, но нет генерации из-за высоких потерь. Далее Q резко возрастает, потери уменьшаются, и вся накопленная инверсная населённость высвечивается в виде короткого мощного лазерного импульса. Варианты реализации Q -switch:

- 1) Насыщаемый поглотитель; материал, у которого растёт пропускание при увеличении интенсивности;
- 2) Атенюатор с внешним контролем. Например, механический затвор или специальные модуляторы на основе ячейки Керра или Поккельса (изменение показателя преломления n под действием электрического поля $\vec{E}$, которое прикладывается внешним образом).

Лекция 6. Инфракрасная спектроскопия

1. Колебания двухатомной молекулы

Потенциальная энергия молекулы увеличивается при смещении ядер из положения равновесия, которое соответствует минимуму потенциальной энергии. Если смещение $x = R - R_{\text{eq}}$ мало, то потенциальную энергию можно разложить:

$$V(x) = V(0) + \left(\frac{dV}{dx}\right)_0 x + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)_0 x^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{d^3V}{dx^3}\right)_0 x^3 + \dots$$

Все производные берутся в точке $x = 0$. Можно положить $V(0)$ равным нулю, что будет соответствовать рассмотрению только относительной потенциальной энергии. Также $(dV/dx)_0 = 0$, поскольку производная в $x = 0$ нулевая. Это минимум потенциальной энергии в отсутствие смещения.

Слагаемые выше второго порядка можно отбросить, если смещение x маленькое:

$$V(x) = \frac{1}{2} K_f x^2,$$

где $K_f = (d^2V/dx^2)_0$. С учётом кинетической энергии получаем гамильтониан одномерного гармонического осциллятора:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \frac{d^2}{dx_1^2} - \frac{\hbar^2}{2m_2} \frac{d^2}{dx_2^2} + \frac{1}{2} K_f x^2 \xrightarrow{\dagger} -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} K_f x^2, \quad \mu^{-1} = m_1^{-1} + m_2^{-1}.$$

Переход $\dagger$ — это разделение переменных: в координатах центра масс и относительного смещения гамильтониан распадается на два независимых слагаемых. Первое описывает свободное движение молекулы как целого, входит в полную энергию отдельным слагаемым и на колебательный спектр не влияет, поэтому его отбрасывают. Остаётся осциллятор с приведённой массой, его собственные числа и функции хорошо известны:

$$E_v = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + v\right), \quad v = 0, 1, 2, \dots,$$

где $\omega = (K_f/\mu)^{1/2}$. В реальной двухатомной молекуле на частоту колебания существенное влияние может оказывать ангармонизм (нарушение гармонического приближения), вызванный большими смещениями ядер и необходимостью учёта высших слагаемых разложения. Одним из вариантов учёта является потенциал Морзе:

$$V(x) = hcD_e(1 - e^{-ax})^2, \quad a = \left(\frac{K_f}{2hcD_e}\right)^{1/2},$$

где D_e — глубина потенциальной ямы, отсчитанная от её дна. В отличие от параболы потенциал Морзе выходит на конечный предел при больших смещениях, поэтому описывает диссоциацию связи, и число связанных колебательных уровней в нём конечно. Сами уровни не равноотстоящие. С ростом v они сближаются, и разность соседних частот убывает.

2. Колебания N -атомной молекулы

В N -атомной нелинейной молекуле всего $3N - 6$ смещений ядер, соответствующих колебаниям. У линейной молекулы их $3N - 5$. Теперь нужно рассматривать смещение всех ядер из положения равновесия:

$$V = V(0) + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_0 x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 x_i x_j + \dots$$

Опять рассматриваем относительную энергию, $V(0) = 0$. Все $(\partial V / \partial x_i)_0 = 0$ в точке $x = 0$, потому что это состояние равновесия. Отбрасывая слагаемые выше второго порядка малости, получаем:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j} K_{ij} x_i x_j,$$

где $K_{ij} = (\partial^2 V / \partial x_i \partial x_j)_0$ — обобщённая силовая постоянная. Введём массо-взвешенные координаты $q_i = m_i^{1/2} x_i$, тогда

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \mathcal{K}_{ij} q_i q_j,$$

где $\mathcal{K}_{ij} = (\partial^2 V / \partial q_i \partial q_j)_0$. Для кинетической и полной энергии получим:

$$E_K = \frac{1}{2} \sum_i m_i \dot{x}_i^2 = \frac{1}{2} \sum_i \dot{q}_i^2;$$

$$E_{\Pi} = \frac{1}{2} \sum_i \dot{q}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \mathcal{K}_{ij} q_i q_j. \quad (1)$$

Сумма берётся по всем смещениям ядер, даже тем, которые соответствуют трансляциям и вращениям, а не колебаниям. Для них $\mathcal{K}_{ij} = 0$. Проблема в выражении (1) в том, что оно содержит перекрёстные слагаемые с $i \neq j$. При этом всегда можно найти линейную комбинацию Q_i , составленную из q_i , для которой все перекрёстные слагаемые зануляются:

$$E_n = \frac{1}{2} \sum_i \dot{Q}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i \lambda_i Q_i^2,$$

где Q_i — нормальные координаты. Переход к ним есть поворот осей, приводящий квадратичную форму к главным осям. Тогда можно записать гамильтониан:

$$\hat{H} = \sum_i \hat{H}_i, \quad \hat{H}_i = -\frac{1}{2} \hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2} \lambda_i Q_i^2.$$

Поскольку полный гамильтониан $\hat{H}$ — сумма независимых слагаемых $\hat{H}_i$, то его волновые функции — произведение ВФ $\hat{H}_i$, а энергия — сумма E_i :

$$\Psi_{\Pi} = \psi_{v_1}(Q_1) \psi_{v_2}(Q_2) \dots = \prod_i \psi_{v_i}(Q_i);$$

$$E_{v_i} = \hbar \omega_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right), \quad v_i = 0, 1, 2, \dots;$$

$$E_n = \sum_i \hbar \omega_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right),$$

где $\psi_{v_i}(Q_i)$ — волновые функции i -й моды, E_{v_i} — энергия i -й моды, $\omega_i = \lambda_i^{1/2}$. Рассмотрим волновую функцию основного состояния:

$$\psi_0 = N \prod_i \exp(-\alpha_i^2 Q_i^2 / 2) = N \exp(-Q^2 / 2),$$

где $Q^2 = \sum_i \alpha_i^2 Q_i^2$, N — полная нормировка, $\alpha_i = (\omega_i / \hbar)^{1/2}$.

Важным свойством этой функции является то, что все нормальные координаты входят в неё симметрично и в виде квадратов. Любая операция симметрии переводит нормальные координаты друг в друга, а вырожденные координаты — в их линейные комбинации, но сумма квадратов Q^2 при этом не меняется, поскольку такое преобразование ортогонально. Показатель экспоненты остаётся прежним, значит, и сама функция ψ_0 не меняется ни при одной операции симметрии. На языке теории групп это означает, что колебательная волновая функция основного состояния в любой группе симметрии преобразуется по полносимметричному неприводимому представлению $\Gamma^{(0)}$.

3. Правила отбора

Дипольный момент молекулы меняется при смещении ядер, поэтому его тоже раскладывают около положения равновесия. Возьмём самый простой случай — двухатомную молекулу, где смещение ядер описывается единственной координатой x :

$$d = d_0 + \left(\frac{\partial d}{\partial x} \right)_0 x + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 d}{\partial x^2} \right)_0 x^2 + \dots,$$

где d_0 — дипольный момент в положении равновесия. Матричный элемент перехода между колебательными состояниями v и v' тогда равен:

$$\langle v' | d | v \rangle = d_0 \langle v' | v \rangle + \left(\frac{\partial d}{\partial x} \right)_0 \langle v' | x | v \rangle + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 d}{\partial x^2} \right)_0 \langle v' | x^2 | v \rangle + \dots$$

Первое слагаемое обращается в ноль при $v' \neq v$ из-за ортогональности колебательных функций. Поэтому переход возможен, только если $(\partial d / \partial x)_0 \neq 0$: дипольный момент должен меняться при колебании. Это общее правило отбора ИК-спектроскопии.

Второе слагаемое даёт частное правило отбора: для гармонического осциллятора $\langle v' | x | v \rangle$ отличен от нуля только при $v' = v \pm 1$, откуда $\Delta v = \pm 1$. Слагаемое с x^2 связывает состояния с $v' = v \pm 2$, то есть отвечает за обертоны, но его множитель $(\partial^2 d / \partial x^2)_0$ равен нулю, если дипольный момент линеен по смещению. В идеальном гармоническом приближении обертоны запрещены. В реальных спектрах они появляются из-за ангармонизма потенциала и нелинейности $d(x)$.

Для многоатомной молекулы одной координаты уже не хватает: разложение ведут по нормальным координатам Q_i , и производная $(\partial d / \partial Q_i)_0$ даёт своё правило отбора для каждой моды. Точно так же раскладывают поляризуемость в комбинационном

рассеянии (см. лекцию 7). Выводы при этом те же, поэтому дальше сразу перейдём к анализу по симметрии.

Определим правила отбора для перехода $v = 0 \rightarrow v = 1$ одной определённой моды. Это так называемые фундаментальные частоты. ИК-спектроскопия относится к электрической дипольной спектроскопии, то есть переход вызывает возмущение:

$$\hat{V} \sim -(\vec{d}, \vec{E}),$$

тогда правила отбора определяются следующим интегралом:

$$\vec{E} \int \psi_f \vec{d} \psi_i d\tau,$$

поскольку длина волны ИК-излучения (единицы и десятки микрон) на несколько порядков больше размера молекулы: поле в её пределах однородно, $\vec{E} \approx \text{const}$, и его можно вынести из-под интеграла. Это дипольное приближение. Согласно теории групп интеграл отличен от нуля, если

$$\Gamma^{(0)} = \Gamma_f \times \Gamma_d \times \Gamma_i. \quad (2)$$

1) Неприводимое представление основного состояния Γ_i всегда $\Gamma^{(0)}$.

2) Конечное состояние $v = 1$ соответствует одной возбуждённой моде. Его волновая функция имеет вид:

$$\Psi_{v_k=1} = N' \cdot Q_k \prod_i \exp(-\alpha_i^2 Q_i^2 / 2),$$

где N' — полная нормировка, Q_k — нормальная координата, соответствующая k -й моде. Множитель $\prod_i \exp(-\alpha_i^2 Q_i^2 / 2)$ мы видели ранее, и он соответствует $\Gamma^{(0)}$, тогда симметрия полной ВФ соответствует симметрии Q_k . Возвращаясь к (2), получим:

$$\Gamma^{(0)} = \Gamma_{Q_k} \times \Gamma_d \times \Gamma_0.$$

Колебательный переход разрешён в ИК-спектроскопии, если $\Gamma_{Q_k} = \Gamma_d$. Для любого фундаментального перехода необходимо равенство $\Gamma_{Q_k} = \Gamma_d$, где Γ_{Q_k} — строчка характеров, соответствующая набору движений ядра этой моды.

Вырожденные и невырожденные колебания

Все колебания делятся на невырожденные и вырожденные. У невырожденного колебания частоте отвечает единственный тип движения ядер: каждое ядро двигается по прямой, и любая операция симметрии переводит такое колебание само в себя с точностью до знака. Таким колебаниям соответствуют одномерные НП. У вырожденного колебания одной и той же частоте отвечают несколько разных движений ядер, и операции симметрии перемешивают их между собой: одно колебание переходит в другое с той же частотой. Такой набор преобразуется по двумерному (E) или трёхмерному (T) НП, а кратность вырождения равна размерности этого НП.

4. Характеры всех смещений ядер

Рассмотрим Γ_Q — строчку характеров, соответствующую всем движениям ядер.

1) Каждому ядру ставим в соответствие три ортогональных смещения x_i, y_i, z_i от положения равновесия и анализируем свойства преобразования этих смещений при последовательном применении операций симметрии (рис. 6.1).

2) Характер — это сумма диагональных элементов матрицы преобразования, поэтому нужны только те смещения, которые переходят сами в себя. Ядро должно оставаться на месте при данном преобразовании.

Рассмотрим, например, молекулу H_2O и все 9 смещений в ней:

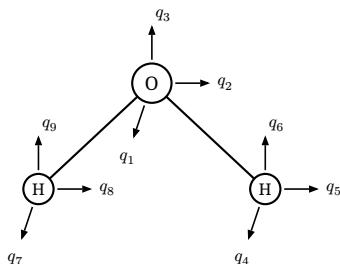


Рис. 6.1. Девять смещений ядер в молекуле H_2O : по три ортогональных смещения на каждое ядро.

Например, в группе симметрии C_{2v} для всех 9 смещений получаем строчку характеров (включая поступательное движение и вращение):

Таблица 1. Характеры девяти смещений ядер молекулы H_2O в группе C_{2v} .

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_d
Γ_Q	9	-1	3	1

При операции C_2 кислород остаётся на месте. Для него $q_3 \rightarrow q_3, q_1 \rightarrow -q_1, q_2 \rightarrow -q_2$, что даёт $\chi = -1$. При σ_v на месте все три ядра, при σ_d — только кислород.

3) Из характеров всех смещений ядер нужно вычесть характеры, соответствующие поступательному движению центра масс T_x, T_y, T_z и трём вращениям R_x, R_y, R_z , которые задают ориентацию молекулы в пространстве. Важное свойство векторов $\vec{T}$ и $\vec{R}$ заключается в том, что $\{T_x, T_y, T_z\}$ — поступательное движение, полярный вектор, а $\{R_x, R_y, R_z\}$ — вращение, аксиальный вектор, например $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$. При повороте аксиальный вектор ведёт себя так же, как полярный, но операция инверсии не меняет его направление, в отличие от полярного (рис. 6.2).

аксиальный вектор: вращение

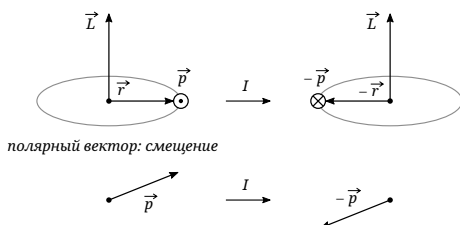


Рис. 6.2. Аксиальный вектор $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ при инверсии не меняется, поскольку направление обхода орбиты сохраняется: $-\vec{r} \times -\vec{p} = \vec{r} \times \vec{p}$. Полярный вектор $\vec{p}$ меняет знак. При повороте оба ведут себя одинаково.

► Строчка характеров всех колебаний молекулы: Γ_Q

1) Операция E : все ядра на месте:

$$\chi(E) = 3N - \underbrace{3}_{\vec{T}} - \underbrace{3}_{\vec{R}} = 3N - 6.$$

2) Поворот на угол φ , C_n . Пусть при повороте на месте остаются N_c ядер. Матрица преобразования смещений для них определяется матрицей поворота вокруг соответствующей оси. Поворот вокруг оси z на угол φ :

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

причём T_x, T_y, T_z и R_x, R_y, R_z описываются такими же матрицами, поэтому

$$\chi(C_n) = N_c(1 + 2 \cos \varphi) - \underbrace{(1 + 2 \cos \varphi)}_{\vec{T}} - \underbrace{(1 + 2 \cos \varphi)}_{\vec{R}} = (N_c - 2)(1 + 2 \cos \varphi).$$

3) Отражение в плоскости, σ . Пусть N_σ ядер остаются на месте. Матрица преобразований смещений оставит на месте 2 из них и одно инвертирует для любой σ , например σ_{xy} :

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

$\vec{T}$ ведёт себя так же: $\chi(T) = 1$; $\vec{R}$ — наоборот: $\chi(R) = -1$ (рис. 6.3). Итоговый характер будет равен $\chi(\sigma) = N_\sigma \cdot 1 - 1 - (-1) = N_\sigma$.

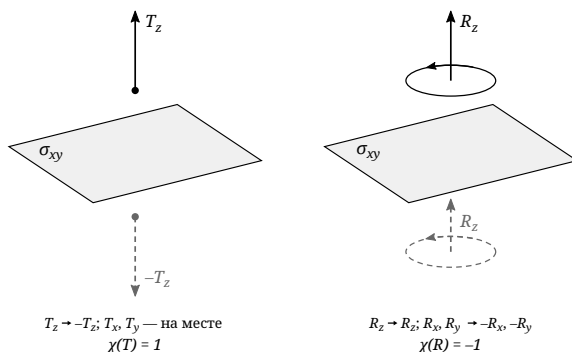


Рис. 6.3. Поведение $\vec{T}$ и $\vec{R}$ при отражении в плоскости σ_{xy} . У полярного вектора перпендикулярная плоскости компонента меняет знак, у аксиального — сохраняется, поскольку при зеркальном отражении направление вращения не меняется.

4) Инверсия, I . Пусть N_I ядер остаются на месте (лежат в центре инверсии), тогда матрица преобразований смещений для них:

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

$\vec{T}$ так же: $\chi(T) = -3$; $\vec{R}$ — наоборот: $\chi(R) = 3$. Получаем $\chi(I) = N_I(-3) - 3 + 3 = -3N_I$.

5) Зеркально-поворотная ось, S_n . Остаются на месте ядра, которые лежат как на C_n , так и на σ_h , $S_n = C_n \cdot \sigma_h$ — фактически ядра в точке пересечения C_n и σ_h . Пусть таких N_s . Матрица преобразований смещений получается произведением матриц C_n и σ_h :

$$\begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

$\vec{T}$: $\chi(T) = 2 \cos \varphi - 1$; $\vec{R}$ — наоборот (поскольку $\hat{\sigma}$ наоборот): $\chi(R) = 1 - 2 \cos \varphi$. Получаем $\chi(S_n) = N_s(2 \cos \varphi - 1) - (2 \cos \varphi - 1) - (1 - 2 \cos \varphi) = N_s(2 \cos \varphi - 1)$.

► Строчка характеров $\vec{d}$: Γ_d

Вектор $\vec{d}$ имеет три компоненты d_x, d_y, d_z , соответствующие осям декартовой системы координат. Его строчка характеров поэтому совпадает с $\vec{T}$, которую мы фактически нашли в Γ_Q :

$$\chi(E) = 3; \quad \chi(C_n) = 1 + 2 \cos \varphi; \quad \chi(\sigma) = 1; \quad \chi(I) = -3; \quad \chi(S_n) = 2 \cos \varphi - 1.$$

► Строчка характеров плоских колебаний молекулы: $\Gamma_Q^{\text{пл}}$

Аналогично всем колебаниям можно рассмотреть только плоские колебания, которые соответствуют смещениям по двум координатам и оставляют ядра в плоскости молекулы. У $\vec{T}$ остаются только T_x и T_y компоненты, а у $\vec{R}$ только R_z . Подход к определению $\Gamma_Q^{\text{пл}}$ аналогичен нахождению полной Γ_Q .

1) Операция E :

$$\chi(E) = 2N - \frac{2}{\vec{T}} - \frac{1}{\vec{R}} = 2N - 3,$$

все ядра на месте, но $2N$, поскольку смещения по двум координатам, а не по трём, как было раньше.

2) Операции поворота, C_n^z и C_2' . Операции поворота разбиваются на 2 типа с разными характерами, поскольку вычитаются не все компоненты векторов $\vec{T}$ и $\vec{R}$, что приводит к отличиям.

• C_n^z : пусть N_c ядер на месте. Матрица преобразований смещений снова является матрицей поворота:

$$\begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi \\ -\sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix}, \quad \chi(T_x, T_y) = 2 \cos \varphi; \quad \chi(R_z) = 1.$$

$$\chi(C_n^z) = (N_c - 1)2 \cos \varphi - 1.$$

Здесь $2 \cos \varphi$ вычитается за T_x, T_y , а единица — за R_z .

• C'_2 , поворотные оси в плоскости молекулы второго порядка. Рассмотрим для примера поворот вокруг оси y . Пусть N_c ядер остаются на месте. Матрица преобразования смещений (поворот на угол π):

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \chi(T_x, T_y) = 0; \quad \chi(R_z) = -1.$$

При повороте $C'_2: \vec{r} \rightarrow -\vec{r}, \vec{p} \rightarrow \vec{p}$, тогда $R_z \rightarrow -R_z$. Получаем $\chi(C'_2) = 1$.

3) Отражения в плоскости, σ_{xy} и $\sigma_{v/d}$. Аналогично поворотам разбиваются на 2 типа.

• σ_{xy} , отражение в плоскости молекулы. На месте остаются все ядра. Матрица преобразований смещений:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \chi(T_x, T_y) = 2; \quad \chi(R_z) = 1 \quad (\vec{r} \rightarrow \vec{r}; \quad \vec{p} \rightarrow \vec{p}).$$

Получаем $\chi(\sigma_{xy}) = 2N - 3$.

• σ_v, σ_d , плоскости, перпендикулярные плоскости молекулы. На месте остаются N_σ ядер. Матрица преобразований смещений, например для σ_{xz} :

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \chi(T_x, T_y) = 0; \quad \chi(R_z) = -1.$$

Аналогично C'_2 .

$$\chi(\sigma_v, \sigma_d) = N_\sigma \cdot 0 - (-1) = 1.$$

4) Инверсия, I . Пусть на месте остаются N_I ядер. Матрица преобразований смещений имеет вид:

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \chi(T_x, T_y) = -2; \quad \chi(R_z) = 1 \quad (\vec{r} \rightarrow -\vec{r}; \vec{p} \rightarrow -\vec{p}).$$

Получаем $\chi(I) = -2N_I + 1$.

5) Зеркально-поворотная ось, S_n . По определению $S_n = C_n \cdot \sigma$, причём ось и плоскость всегда перпендикулярны друг другу, поэтому тут нет двух типов операций, как в поворотах или отражениях в плоскости. Пусть N_s ядер остаются на месте. Матрица преобразований смещений, например для поворота вокруг оси z и σ_{xy} :

$$\begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi \\ -\sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi \\ -\sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix},$$

$$\chi(T_x, T_y) = 2 \cos \varphi; \quad \chi(R_z) = 1,$$

поскольку и для C_n^z , и для σ_{xy} характеры 1. Получаем $\chi(S_n) = (N_s - 1)2 \cos \varphi - 1$.

► Строчка характеров всех колебаний линейной молекулы: $\Gamma_Q^{\text{лин}}$

В данном случае R_z стало колебанием, что немного изменит Γ_Q . Аналогично предыдущему случаю, это приводит к тому, что для C и σ возникают 2 типа операций, поскольку снова вычитаются не все компоненты $\vec{R}$.

1) Операция E : $\chi(E) = 3N - 5$, все ядра остаются на месте. Матрица преобразований единичная.

2) Операции поворота, C_n^z и C_2' .

- C_n^z , поворот вокруг оси линейной молекулы. Все ядра на этой оси, тогда $N_c = N$:

$$\chi(C_n^z) = \underbrace{(N-2)(1+2\cos\varphi)}_{\text{было для нелинейной}} + \underbrace{1}_{R_z}.$$

- C_2' , поворот на угол π перпендикулярно оси молекулы. Пусть N_c ядер остаются на месте. Матрица преобразования смещений для C_2' :

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \chi(R) = 0; \quad \chi(T) = -1.$$

Получаем $\chi(C_2') = N_c(-1) + 1 - 0 = -N_c + 1$.

3) Инверсия, I . Пусть N_I ядер остаются на месте. Матрицы аналогичны другим рассмотренным случаям:

$$\chi(I) = -3N_I + 3 - 2 = -3N_I + 1.$$

4) Операция отражения в плоскости, $\sigma_{\parallel}$ и $\sigma_{\perp}$.

- $\sigma_{\perp}$, плоскость, перпендикулярная оси молекулы (σ_{xy}). Пусть N_{σ} ядер остаются на месте. Матрица преобразования смещений:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \chi(T) = 1; \quad \chi(R) = -2.$$

Получаем $\chi(\sigma_{\perp}) = N_{\sigma} - 1 + 2 = N_{\sigma} + 1$.

- $\sigma_{\parallel}$, плоскость, содержащая ось молекулы. Все N ядер остаются на месте. Плоскостей таких бесконечное количество. Рассмотрим, например, σ_{xz} :

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \chi(T) = 1; \quad \chi(R) = 0 \quad (\text{см. } C_2').$$

Получаем $\chi(\sigma_{\parallel}) = N - 1 + 0 = N - 1$.

5) Зеркально-поворотная ось, S_n . Снова C_n и σ всегда перпендикулярны. Рассмотрим пример $C_n^z \cdot \sigma_{xy}$:

$$\begin{pmatrix} \cos\varphi & \sin\varphi & 0 \\ -\sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\varphi & \sin\varphi & 0 \\ -\sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

$$\chi(T) = 2\cos\varphi - 1; \quad \chi(R) = -2\cos\varphi.$$

Плоскость σ_{xy} ведёт себя как аксиальный вектор.

$$\chi(S_n) = N_s(2\cos\varphi - 1) - (2\cos\varphi - 1) + 2\cos\varphi = N_s(2\cos\varphi - 1) + 1,$$

если N_s ядер осталось на месте. Все характеры линейной молекулы содержат непрерывный угол φ , поскольку ось C_{∞} допускает поворот на любой угол. Поэтому таблицы характеров $D_{\infty h}$ и $C_{\infty v}$ записывают с параметром φ , а не конечным набором классов.

► Строчка характеров для валентных и деформационных колебаний

Валентные колебания — нормальные колебания молекул, основной вклад в которые вносят колебания ядер вдоль направления валентных связей. Строчку характеров определяют путём подсчёта количества связей в молекуле, которые остались на месте.

Деформационные колебания — нормальные колебания молекул, которые сопровождаются изменением углов между связями молекул. Строчка характеров обычно рассчитывается по разнице полной Γ_Q и строчки валентных колебаний.

5. Пример молекулы H_2O

Поместим молекулу в плоскость yz , тогда z — главная ось C_2 , а ось x перпендикулярна плоскости молекулы (рис. 6.4).

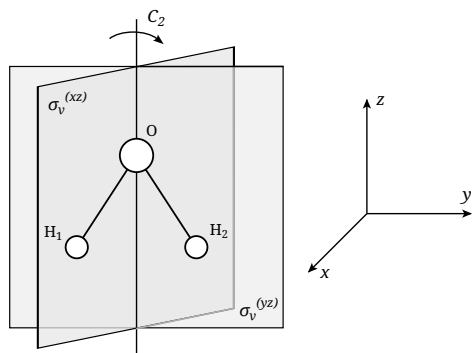


Рис. 6.4. Операции симметрии молекулы H_2O и выбор системы координат: молекула лежит в плоскости σ_v^{yz} , ось C_2 направлена вдоль z .

Ось C_2 лежит в плоскости молекулы, поэтому в терминах предыдущего раздела это операция типа C_2' с характером 1, отражение σ^{yz} — это отражение в плоскости молекулы, а σ^{xz} — перпендикулярная ей плоскость:

Таблица 2. Строчки характеров для молекулы H_2O в группе C_{2v} и их разложение по НП.

C_{2v}	E	C_2^z	σ^{xz}	σ^{yz}	НП
Γ_Q	3	1	1	3	$2A_1 + B_2$
$\Gamma_Q^{\text{пл}}$	3	1	1	3	$2A_1 + B_2$ (все плоские)
Γ_d	3	-1	1	1	$A_1 + B_1 + B_2$
$\Gamma_{\text{вал}}$	2	0	0	2	$A_1 + B_2$ (два валентных)
$\Gamma_{\text{деф}}$	1	1	1	1	A_1 (одно деформационное)

В ИК-спектре можно зарегистрировать все 3 колебания с симметрией A_1 и B_2 . Визуализация этих мод приведена на рис. 6.5. Смещение атома кислорода требуется, чтобы центр масс молекулы оставался неподвижным. Колебание не должно сопровождаться поступательным движением молекулы.

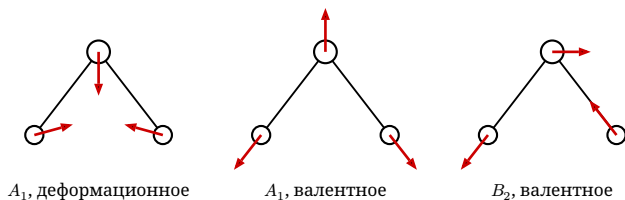


Рис. 6.5. Три нормальных колебания H_2O : симметричное деформационное (A_1), симметричное и антисимметричное валентные (A_1 , B_2).

► Симметрия колебаний в координатах внутренних движений

Вместо $3N$ декартовых смещений в качестве базиса можно взять внутренние координаты — длины связей и валентные углы. Для воды это две длины связей r и r' и угол θ . Такой базис описывает только колебания: при трансляции и вращении длины связей и углы не меняются, поэтому вычитать $\vec{T}$ и $\vec{R}$ уже не нужно.

Характеры считаются по тому же правилу — сколько координат переходят сами в себя. Они приведены в таблице 3.

Таблица 3. Характеры внутренних координат воды — двух длин связей r , r' и угла θ .

C_{2v}	E	C_2^z	σ^{xz}	σ^{yz}	НП
$\Gamma_{\text{вн}}$	3	1	1	3	$2A_1 + B_2$

Для операций C_2 и σ^{xz} связи меняются местами ($r \leftrightarrow r'$), а угол остаётся, что даёт характер 1. Для операций E и σ^{yz} на месте все три координаты. Результат $2A_1 + B_2$ тот же, что и в декартовом базисе.

Проекционный оператор, которым в лекциях по теории групп первого семестра строили симметризованные комбинации атомных орбиталей, даёт здесь симметризованные комбинации внутренних координат: для A_1 это $r + r'$ и θ , для B_2 это $r - r'$. Они и есть симметричное валентное, деформационное и антисимметричное валентное колебания, изображённые выше на рисунке 6.5.

Координаты в таком базисе должны быть линейно независимы, а их число — совпадать с числом колебаний ($3N - 6$ или $3N - 5$). Для воды это выполняется, а для CH_4 четыре длины связей и шесть валентных углов дают 10 координат при 9 колебаниях: углы не независимы. В таком случае по длинам связей находят валентные колебания, а деформационные получают из полной Γ_Q в декартовом базисе. Лишние координаты называют избыточными, и их независимость проверяют заранее.

Лекция 7. Рамановская спектроскопия

1. Интерферометр Майкельсона

Инфракрасная спектроскопия — это Фурье-спектроскопия. Образец возбуждают не монохроматичным источником, а широкополосным. Обычно это SiC (глобар) в виде стержня, нагреваемый пропускаемым через него электрическим током до температур 1200–1400° С. Излучает в диапазоне 0,8–25 мкм. В дальнем ИК-диапазоне (600 см^{-1} и ниже) используют специальные ртутные лампы, а также вакуумируют кюветное отделение, поскольку в этой области поглощают пары воды.

В ИК-спектроскопии возбуждающий свет всегда содержит набор различных длин волн и измеряется полная интенсивность света. Далее возбуждающий свет модифицируется (двигается зеркало) и измеряется вторая точка. Всё повторяется многократно с разным положением зеркала и обрабатывается компьютером. Результатом является интерферограмма. Один из основных элементов ИК-спектрометра — интерферометр Майкельсона. Его схематичный вид приведён на рисунке 7.1.

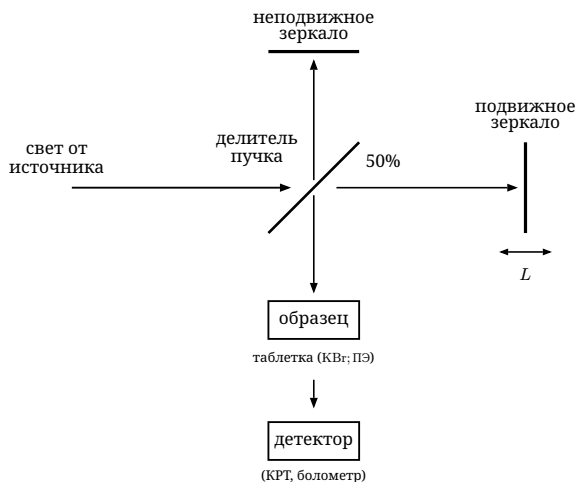


Рис. 7.1. Интерферометр Майкельсона: разность хода L задаётся положением подвижного зеркала.

В каждой точке по L — разный спектр возбуждения (интерференция двух волн с разной разностью хода). Величина L определяет разницу между плечами интерферометра (OPD). В процессе записи спектра меняют OPD и регистрируют сигнал. Таким образом получают интерферограмму, измеряя полную интенсивность прошедшего через образец излучения.

Интерферограмма — это ещё не спектр. Каждая частота даёт в ней свою косинусоиду по L , и записанный сигнал $I(L)$ есть сумма всех таких косинусоид, взвешенных

интенсивностью соответствующей спектральной компоненты. Разделяет их обратное преобразование Фурье: из $I(L)$ вычисляют $I(\tilde{\nu})$, то есть собственно спектр, рис. 7.2. Отсюда и название метода. Выигрыш в том, что все частоты регистрируются одновременно, а не поочерёдно, поэтому один спектр записывается за секунды и его можно многократно накопить.

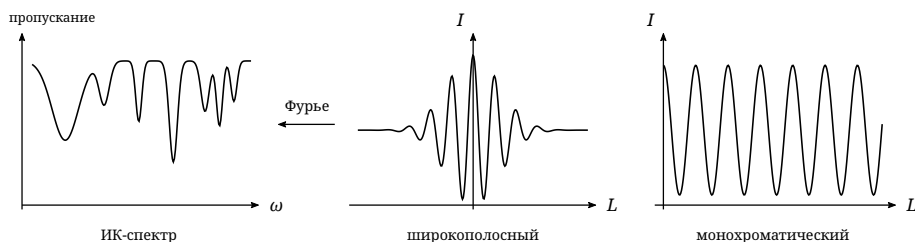


Рис. 7.2. Преобразование Фурье связывает интерферограмму $I(L)$ и спектр. Точка $L = 0$ (равные плечи) называется ZPD (zero path difference).

2. Приставка нарушенного полного внутреннего отражения

Обычный способ записи ИК-спектра — на просвет, через таблетку с образцом. Он плохо работает с сильно поглощающими и непрозрачными образцами: порошками, пастами, плёнками, растворами в воде. Для них используют приставку нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО, ATR).

Луч заводят в кристалл с большим показателем преломления (ZnSe, Ge, алмаз) под углом больше предельного, поэтому на границе кристалла с образцом происходит полное внутреннее отражение. Полным оно является только в геометрической оптике: за границу раздела на глубину порядка доли длины волны проникает затухающая волна. Образец её поглощает на своих частотах колебаний, отражение перестаёт быть полным, и записанный спектр отражения повторяет спектр поглощения.

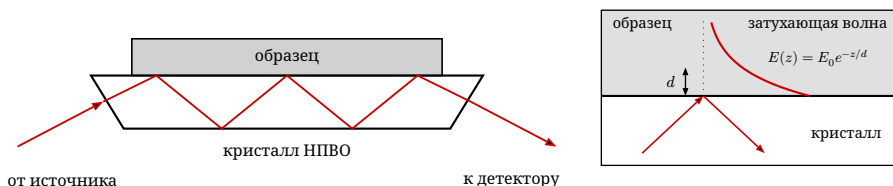


Рис. 7.3. Приставка НПВО: луч испытывает полное внутреннее отражение в кристалле с большим показателем преломления (ZnSe, Ge, алмаз). Справа — граница раздела: затухающая волна проникает в образец на глубину d порядка 0,5–2 мкм, и образец поглощает её энергию на своих частотах колебаний.

Глубина проникновения растёт с длиной волны, поэтому в спектре НПВО длинноволновые полосы относительно сильнее, чем в спектре на просвет. Для этого вводят

соответствующую поправку. Образец достаточно просто прижать к кристаллу, никакой пробоподготовки не требуется.

3. Характерные частоты колебаний

ИК-спектроскопия часто используется для идентификации структуры соединения, поскольку функциональные группы имеют характеристичные полосы как по интенсивности, так и по положению (рис. 7.4).

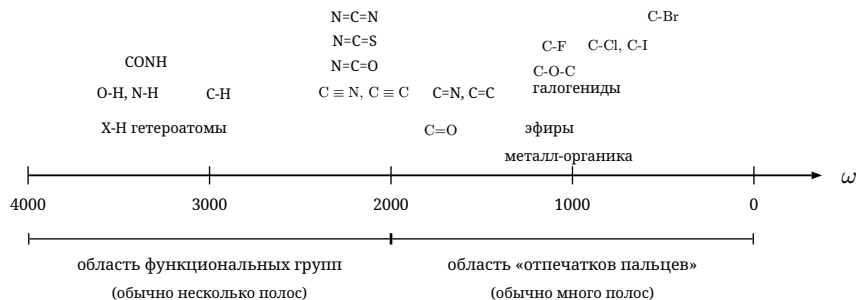


Рис. 7.4. Корреляционная диаграмма характеристичных полос функциональных групп в ИК-спектре, см^{-1} .

В ИК-спектре также часто проявляются обертоны и составные частоты помимо фундаментальных переходов:

Фундаментальные частоты: $v_i = 0 \rightarrow v_i = 1$ — один переход;

Обертон: $v_i = 0 \rightarrow v_i = n$, $n > 1$ — один переход в высоковозбуждённое состояние, ω малы;

Составные частоты: $v_i = 0 \rightarrow v_i = 1$ и $v_k = 0 \rightarrow v_k = 1$ — несколько одновременных переходов.

В строго гармоническом приближении ни того, ни другого быть не должно: разложение дипольного момента обрывается на линейном члене, а матричный элемент смещения связывает только соседние уровни. Обертоны и составные частоты появляются по двум причинам — из-за ангармонизма потенциала, который перемешивает колебательные состояния, и из-за нелинейности $d(x)$, дающей слагаемые с x^2 и $x_i x_k$. Обе поправки малы, поэтому такие полосы на один-два порядка слабее фундаментальных.

Из-за ангармонизма уровни с ростом v сходятся, и первый обертон лежит не строго при 2ω , а несколько ниже. Сами обертоны попадают уже в ближнюю ИК-область. Составные частоты бывают суммарными ($\omega_i + \omega_k$) и разностными ($\omega_i - \omega_k$). Последние заметны только при достаточной заселённости уровня $v_k = 1$, то есть для низкочастотных мод. Отдельным случаем является ситуация, когда обертон или составная частота случайно совпадает по энергии с фундаментальной частотой той же симметрии: состояния смешиваются и обмениваются интенсивностью, и вместо одной сильной полосы наблюдаются две сравнимые (резонанс Ферми).

4. Комбинационное рассеяние. Рамановская спектроскопия

Рамановская спектроскопия использует неупругое рассеяние фотонов молекулами вещества. В этом процессе фотоны, проходящие через исследуемое вещество, теряют или приобретают энергию в результате рассеяния. Область меньших энергий, по сравнению с исходной (ν_0), называется стоксовой областью. Область больших энергий — антистоксовой областью (рис. 7.5).

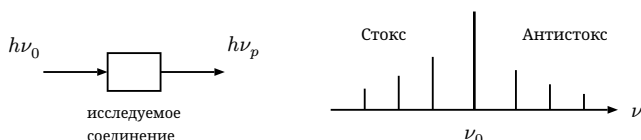


Рис. 7.5. Рамановское (неупругое) рассеяние: стоксова и антистоксова области относительно линии ν_0 .

Природа и правила отбора рамановской спектроскопии связаны с поляризуемостью α , которая является мерой отклика вещества на электрическое поле — способностью получить индуцированный дипольный момент. Рассмотрим дипольный момент, индуцируемый в молекуле электромагнитным полем проходящего через вещество света $h\nu_0$. По определению α запишем:

$$d(t) = \alpha(t) \cdot E(t) = 2\alpha(t)E_0 \cos \omega t,$$

рассматривая переменное электромагнитное поле $E(t) = 2E_0 \cos \omega t$. Пусть поляризуемость молекулы меняется между $\alpha_{\min}$ и $\alpha_{\max}$ на частоте ω_{int} в результате колебаний, поскольку они смещают ядра, то есть влияют на свойства молекулы:

$$d(t) = 2 \left(\alpha + \frac{1}{2} \Delta \alpha \cos \omega_{\text{int}} t \right) E_0 \cos \omega t,$$

где $\Delta \alpha = \alpha_{\max} - \alpha_{\min}$, $\alpha = (\alpha_{\max} + \alpha_{\min})/2$, тогда

$$d(t) = 2\alpha E_0 \cos \omega t + \frac{1}{2} \Delta \alpha E_0 \{ \cos(\omega + \omega_{\text{int}})t + \cos(\omega - \omega_{\text{int}})t \}. \quad (1)$$

Согласно (1) индуцированный дипольный момент $d(t)$ имеет три компоненты:

- 1) $2\alpha E_0 \cos \omega t$. Рэлеевское рассеяние без изменения ω используемого излучения.
- 2) Остальные две компоненты сдвинуты на частоту ω_{int} (волновое число колебания ядер), на которую молекулярное движение модулирует α . Одно слагаемое соответствует стоксовой области ($\omega - \omega_{\text{int}}$), другое — антистоксовой ($\omega + \omega_{\text{int}}$). Как видно из выражения (1), стоксовые и антистоксовые частоты наблюдаются, только если $\Delta \alpha \neq 0$. Для комбинационного рассеяния света молекулами необходимо, чтобы α менялась при колебаниях молекулы, иначе линии КР наблюдаться не будут.

Изложенное выше соответствует классической картине и описывает одно колебание. Аккуратно правила отбора получаются так же, как в ИК-спектроскопии. Сделаем это сразу для произвольной многоатомной молекулы. В данном случае в ряд непосредственно по нормальным координатам разлагается не дипольный момент,

а поляризуемость: $\hat{\alpha} = \hat{\alpha}_0 + \sum_i \left(\frac{\partial \hat{\alpha}}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i + \dots$, где $\hat{\alpha}_0$ — поляризуемость в положении равновесия. Момент перехода, отвечающий возбуждению одной моды i , тогда равен

$$\vec{d}_{v'_i v_i} = \left(\frac{\partial \hat{\alpha}}{\partial Q_i} \right)_0 \vec{E} \langle v'_i | Q_i | v_i \rangle.$$

Слагаемое с $\hat{\alpha}_0$ выпало, поскольку колебательные функции ортогональны, и оно отвечает только рэлеевскому рассеянию. Отсюда общее правило отбора комбинационного рассеяния: поляризуемость должна меняться при колебании, $(\partial \alpha / \partial Q_i)_0 \neq 0$. Тот же вывод, что был получен выше из условия $\Delta \alpha \neq 0$.

Частное правило отбора даёт матричный элемент $\langle v'_i | Q_i | v_i \rangle$: для гармонического осциллятора он отличен от нуля только при $v'_i = v_i \pm 1$, откуда $\Delta v = \pm 1$. Отброшенные слагаемые с Q_i^2 отвечают за обертоны и в идеальном гармоническом приближении запрещены — как и в ИК-спектроскопии.

Тот же матричный элемент теперь разберём по симметрии. Комбинационное рассеяние, как и ИК-поглощение, вызывает возмущение вида $\hat{V} \sim -(\vec{d}, \vec{E})$, но дипольный момент здесь индуцированный, $\vec{d} = \hat{\alpha} \vec{E}$, поэтому под интегралом стоит не $\vec{d}$, а тензор поляризуемости $\hat{\alpha}$:

$$\vec{E} \int \psi_f \vec{d} \psi_i d\tau = |\vec{E}|^2 \int \psi_f \hat{\alpha} \psi_i d\tau.$$

В терминах теории групп этот интеграл отличен от нуля, если $\Gamma_f \times \Gamma_\alpha \times \Gamma_i = \Gamma^{(0)}$. Аналогично ИК-спектроскопии $\Gamma_i = \Gamma^{(0)}$, $\Gamma_f = \Gamma_{Q_k}$ для фундаментальных переходов, поэтому правила отбора в КР-спектроскопии: $\Gamma_\alpha = \Gamma_{Q_k}$, где Γ_{Q_k} — неприводимое представление, соответствующее некоторой фундаментальной частоте, а Γ_α — симметрия компонентов $\hat{\alpha}$.

Строчки характеров колебаний молекулы находятся аналогично ИК-спектроскопии. Поляризуемость $\hat{\alpha}$, в отличие от дипольного момента $\vec{d}$, является тензором $\hat{\alpha}$:

$$\hat{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}, \quad \vec{d} = \hat{\alpha} \vec{E} \quad \text{или} \quad d_i = \sum_j \alpha_{ij} E_j.$$

Симметрия компонент тензора $\hat{\alpha}$ (всего 6 независимых, тензор симметричный) соответствует всем комбинациям квадратов $\{x, y, z\}$ осей декартовой системы координат: $x^2, xy, xz, y^2, yz, z^2$.

► Компоненты $\hat{\alpha}$ как квадратичные формы

В результате действия операции симметрии с матрицей R тензор второго ранга преобразуется по правилу

$$\alpha'_{ij} = \sum_{kl} R_{ik} R_{jl} \alpha_{kl},$$

например, для компоненты α_{xx} :

$$\alpha'_{xx} = R_{xx}^2 \alpha_{xx} + R_{xy}^2 \alpha_{yy} + R_{xz}^2 \alpha_{zz} + 2R_{xx} R_{xy} \alpha_{xy} + 2R_{xx} R_{xz} \alpha_{xz} + 2R_{xy} R_{xz} \alpha_{yz}.$$

Сравним это с преобразованием обычной функции x^2 :

$$(x')^2 = (R_{xx}x + R_{xy}y + R_{xz}z)^2 = R_{xx}^2x^2 + R_{xy}^2y^2 + R_{xz}^2z^2 + 2R_{xx}R_{xy}xy + 2R_{xx}R_{xz}xz + 2R_{xy}R_{xz}yz.$$

Коэффициенты совпадают, поэтому компоненты тензора преобразуются в точности как квадратичные формы $x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$. Строчку Γ_α можно определить по правому столбцу таблицы характеров, где выписаны эти формы.

► Строчка характеров компонент тензора поляризуемости $\hat{\alpha}$: Γ_α

1) Операция E : $\chi(E) = 6$, всего 6 независимых компонент.

2) Операция поворота, C_n . Рассмотрим для примера C_n^z . Компоненты $\{x, y, z\}$ преобразуются согласно матрице поворота вокруг оси z на угол φ :

$$\begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \begin{cases} x' = x \cos \varphi + y \sin \varphi \\ y' = -x \sin \varphi + y \cos \varphi \\ z' = z \end{cases}$$

Тогда вклад в характер $\chi(\alpha)$ от α_{xx} равен $\cos^2 \varphi$ (произведение $x' \cdot x'$ и часть, которая осталась на месте, то есть $x \cdot x \cdot \cos^2 \varphi$); аналогично от $\alpha_{yy} \rightarrow \cos^2 \varphi$; $\alpha_{zz} \rightarrow 1$; $\alpha_{xy} \rightarrow (\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi)$; $\alpha_{yz} \rightarrow \cos \varphi$; $\alpha_{xz} \rightarrow \cos \varphi$. Суммируя всё:

$$\chi(C_n) = 3 \cos^2 \varphi + 1 + 2 \cos \varphi - \sin^2 \varphi = 4 \cos^2 \varphi + 2 \cos \varphi = 2 \cos \varphi (2 \cos \varphi + 1).$$

3) Операция отражения в плоскости, σ . Рассмотрим для примера σ_{xy} . Компоненты $\{x, y, z\}$ преобразуются согласно матрице:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \begin{cases} x' = x \\ y' = y \\ z' = -z \end{cases}$$

Тогда вклады в характер от разных компонент: $\alpha_{xx}; \alpha_{yy}; \alpha_{zz}; \alpha_{xy} \rightarrow 1$; $\alpha_{xz}; \alpha_{yz} \rightarrow (-1)$. Получаем $\chi(\sigma) = 2$.

4) Операция инверсии, I . Компоненты $\{x, y, z\}$ преобразуются:

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \begin{cases} x' = -x \\ y' = -y \\ z' = -z \end{cases}$$

Тогда вклады в характер от разных компонент: $\alpha_{xx}; \alpha_{yy}; \alpha_{zz}; \alpha_{xy}; \alpha_{xz}; \alpha_{yz} \rightarrow 1$. Получаем $\chi(I) = 6$.

5) Зеркально-поворотная ось, S_n . Как обычно $S_n = C_n \cdot \sigma$. Берём для примера C_n^z и σ_{xy} :

$$\begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \begin{cases} x' = x \cos \varphi + y \sin \varphi \\ y' = -x \sin \varphi + y \cos \varphi \\ z' = -z \end{cases}$$

Тогда вклады в характер от разных компонент: $\alpha_{xx} \rightarrow \cos^2 \varphi$; $\alpha_{yy} \rightarrow \cos^2 \varphi$; $\alpha_{zz} \rightarrow 1$; $\alpha_{xy} \rightarrow (\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi)$; $\alpha_{xz} \rightarrow (-\cos \varphi)$; $\alpha_{yz} \rightarrow (-\cos \varphi)$. Получаем

$$\chi(S_n) = 3 \cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi - 2 \cos \varphi + 1 = 4 \cos^2 \varphi - 2 \cos \varphi = 2 \cos \varphi (2 \cos \varphi - 1).$$

► Γ_α как симметричная часть $[\Gamma_d \times \Gamma_d]$

Ту же строчку можно получить короче. Компоненты $\hat{\alpha}$ — это попарные произведения компонент $\vec{d}$, причём тензор симметричен, поэтому Γ_α есть симметричная часть прямого произведения $\Gamma_d \times \Gamma_d$:

$$\chi_\alpha(R) = \frac{1}{2}(\chi_d^2(R) + \chi_d(R^2)).$$

Здесь легко ошибиться в $\chi_d(R^2)$: квадрат операции — это не квадрат её характера, а характер другой операции. Квадрат поворота на угол φ — это поворот на угол 2φ , поэтому $\chi_d(C_n^2) = 1 + 2 \cos 2\varphi$, а не $1 + 2 \cos \varphi$. То же и для зеркально-поворотной оси: $S_n^2 = C_n^2$, поскольку $\sigma_h^2 = E$, так что $\chi_d(S_n^2) = 1 + 2 \cos 2\varphi$. Наконец, $\sigma^2 = E$ и $I^2 = E$, поэтому в обоих случаях $\chi_d(R^2) = 3$. Подставляя χ_d из Γ_d , получаем ровно те же характеры, что были найдены выше покомпонентно:

$$\chi_\alpha(E) = 6; \quad \chi_\alpha(C_n) = 2 \cos \varphi (1 + 2 \cos \varphi); \quad \chi_\alpha(\sigma) = 2; \quad \chi_\alpha(I) = 6; \quad \chi_\alpha(S_n) = 2 \cos \varphi (2 \cos \varphi - 1).$$

► Симметричная и антисимметричная части $[\Gamma \times \Gamma]$

Разбивать прямое произведение на части по формулам $\chi_{s,a}(R) = (\chi^2(R) \pm \chi(R^2))/2$ приходится часто — и в комбинационном рассеянии, и в эффекте Яна—Теллера, и при поиске термов. Ответ содержится в таблице характеров, потому что антисимметричная часть отвечает вращениям $\vec{R}$, а симметричная — квадратичным формам.

Антисимметричность здесь означает антисимметрию по перестановке индексов, $\alpha_{yx} = -\alpha_{xy}$, а не смену знака при операциях симметрии. Именно такой антисимметричный тензор и есть аксиальный вектор. Комбинации вроде $x^2 - y^2$ к нему отношения не имеют — это просто линейные комбинации симметричных компонент, удобные как базис неприводимых представлений.

1) В группах, где максимальная размерность НП равна двум (C_{3v} , C_{4v} , D_{2d} , D_{3h} , D_{4h} , ...), антисимметричная часть квадрата двумерного НП — это НП, по которому преобразуется R_z . Симметричная часть квадрата того НП, по которому преобразуется пара (x, y) , — это набор $x^2 + y^2$, $x^2 - y^2$, xy .

2) В группах с трёхмерными НП (T_d , O_h) для квадрата трёхмерного НП антисимметричная часть — это НП вектора $\vec{R} = (R_x, R_y, R_z)$, T_1 в T_d и T_{1g} в O_h , а симметричная — набор $x^2 + y^2 + z^2$, $2z^2 - x^2 - y^2$, $x^2 - y^2$, xy , xz , yz .

3) Для квадрата двумерного НП в этих же группах (E в T_d , E_g в O_h) вращений в ответе нет: антисимметричная часть — это A_2 и, соответственно, A_{2g} . Её проще получить по разности с полным произведением. Симметричная часть — $x^2 + y^2 + z^2$, $2z^2 - x^2 - y^2$, $x^2 - y^2$. При желании её удобно проверить в подгруппе меньшей симметрии, например C_{3v} для T_d или D_{4h} для O_h .

4) В линейных группах $C_{\infty v}$ и $D_{\infty h}$ антисимметричная часть квадрата любого двумерного НП — это Σ^- , по которому преобразуется R_z . Симметричная часть — Σ^+ и НП с удвоенной проекцией: $[\Pi \times \Pi]_s = \Sigma^+ + \Delta$, $[\Delta \times \Delta]_s = \Sigma^+ + \Gamma$ и так далее. Квадра-

тичным формам $x^2 - y^2$ и xy отвечает здесь Δ . В поляризуемости Σ^- не встречается, она раскладывается только по Σ^+ , Π и Δ .

Правила 1) и 4) для симметричной части относятся к квадрату «первого» двумерного НП. У более высоких НП (E_2 в C_{5v} , Δ в $C_{\infty v}$) квадратичных форм в симметричной части уже нет, и её приходится считать по формуле. Для антисимметричной части R_z остаётся верным всегда.

Стоит отметить, что все компоненты Γ_α чётные (характер 6), в отличие от Γ_d , у которой все нечётные компоненты (характер -3). Это приводит к тому, что в ИК- и КР-спектроскопиях будут проявляться разные частоты колебаний (нечётные и чётные соответственно), поэтому методики во многом являются комплементарными. Сравним теперь симметрию разрешённых колебаний в молекуле CH_4 (рис. 7.6) для случаев ИК- и КР-спектроскопии, таблица 1:

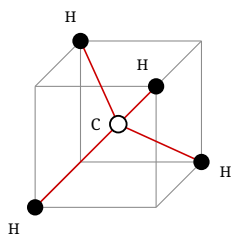


Рис. 7.6. Молекула CH_4 : атомы Н в вершинах тетраэдра, вписанного в куб (T_d).

Таблица 1. Характеры Γ_Q , Γ_d и Γ_α для молекулы CH_4 в группе T_d и их разложение по НП.

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	НП
Γ_Q	9	0	1	-1	3	$2T_2 + E + A_1$
Γ_d	3	0	-1	-1	1	T_2
Γ_α	6	0	2	0	2	$T_2 + E + A_1$

В спектре комбинационного рассеяния дополнительно проявится двумерное колебание с симметрией E и одномерное колебание A_1 , будут наблюдаться 2 дополнительные частоты.

5. Спектрометр комбинационного рассеяния

Прибор устроен совсем не так, как ИК-спектрометр. Возбуждение здесь монохроматическое: используют лазер, а спектр раскладывают дифракционной решёткой, а не получают преобразованием Фурье. Причина в том, что измеряется сдвиг относительно линии возбуждения, и эта линия должна быть узкой.

Ключевой элемент — notch-фильтр (или edge-фильтр), вырезающий линию возбуждения. Рэлеевское рассеяние сильнее комбинационного примерно в 10^6 раз, и без такого фильтра слабые линии на его фоне не видны. Регистрирует спектр многоканальная ПЗС-матрица: решётка разворачивает спектр по её строке, поэтому весь

диапазон пишется одновременно. Её охлаждают, поскольку сигнал мал и накопление длится десятки секунд.

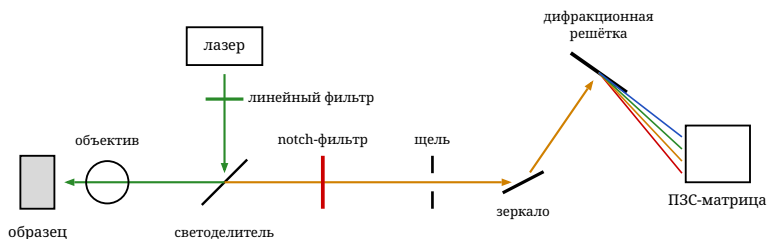


Рис. 7.7. Схема рамановского спектрометра: лазер, светоделитель, объектив на образец, notch-фильтр, щель, дифракционная решётка и ПЗС-матрица.

Собирают рассеянный свет обычно назад, через тот же объектив микроскопа, который фокусирует лазер на образце. Отсюда пространственное разрешение около микрона и возможность снимать спектр с выбранной точки образца, что и делает метод удобным для микроскопии.

Лекция 8. Эффект Яна—Теллера

В ТКП используется приближение Борна—Оппенгеймера, в котором конфигурация ядер считается неизменной при электронном движении. При этом иногда (например, для вырожденных состояний) разделять движение электронов и ядер нельзя.

1. Приближение Борна—Оппенгеймера

Обозначим q — электронные координаты, Q — ядерные координаты. Рассмотрим стационарное уравнение Шрёдингера с учётом и электронов, и ядер:

$$\hat{H}\psi(q, Q) = E\psi(q, Q), \quad (1)$$

где $\hat{H} = \hat{H}_Q + \hat{H}_q + \hat{V}(q, Q)$ состоит из трёх частей:

$$\hat{H}_Q = -\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \Delta_{Q_{\alpha}},$$

$\hat{H}_Q$ — ядерная кинетическая энергия, $\hat{H}_q$ — электронная часть гамильтониана, вид которой зависит от того, что именно рассматривается, $\hat{V}(q, Q)$ — взаимодействие между электронами и ядрами, включая взаимное отталкивание ядер.

А. Решаем электронное уравнение на $\varphi(q, Q)$

$$[\hat{H}_q + \hat{V}(q, Q)]\varphi(q, Q) = \mathcal{E}(Q)\varphi(q, Q). \quad (2)$$

Координаты ядер Q фигурируют как параметры, поэтому для каждого фиксированного Q будем иметь набор решений $\{\mathcal{E}_k(Q), \varphi_k(q, Q)\}$.

Б. Полное уравнение (1)

Ищем решение в виде разложения по $\varphi_k(q, Q)$:

$$\psi(q, Q) = \sum_k \chi_k(Q) \varphi_k(q, Q).$$

Подставляем в (1), домножаем слева на $\varphi_m^*(q, Q)$ и интегрируем по всему пространству координат электронов:

$$\left[-\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \Delta_{Q_{\alpha}} + \mathcal{E}_m(Q) - E \right] \chi_m(Q) - \sum_k A_{mk} \chi_k(Q) = 0, \quad (3)$$
$$-A_{mk} \chi_k(Q) = -\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \left[\int \varphi_m^* \Delta_{Q_{\alpha}} \varphi_k \chi_k(Q) dq + 2 \int \varphi_m^* \nabla_{Q_{\alpha}} \varphi_k \nabla_{Q_{\alpha}} \chi_k(Q) dq \right].$$

Слагаемое A_{mk} перепутывает функции χ_m и χ_k .

В. Комментарии к выводу уравнения (3)

1) Правая часть (1). Используя ортонормированность $\{\varphi_k(q, Q)\}$:

$$\int \varphi_m^* \sum_k E \chi_k(Q) \varphi_k dq = E \chi_m(Q).$$

2) $\hat{H}_q + \hat{V}(q, Q)$ из левой части (1). Используя (2) и ортонормированность набора $\{\varphi_k(q, Q)\}$, получаем:

$$\int \varphi_m^* \sum_k \chi_k(Q) \mathcal{E}_k(Q) \varphi_k dq = \chi_m(Q) \mathcal{E}_m(Q).$$

3) $\hat{H}_Q$ из левой части (1). Подставляем $\psi(q, Q)$:

$$- \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \Delta_{Q_{\alpha}} \sum_k \chi_k(Q) \varphi_k(q, Q);$$

считаем вторую производную $\Delta_{Q_{\alpha}}$ от произведения.

а) Обе производные от $\chi_k(Q)$:

$$\int \varphi_m^* \sum_k \varphi_k \left[- \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \Delta_{Q_{\alpha}} \chi_k(Q) \right] dq = - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \Delta_{Q_{\alpha}} \chi_m(Q).$$

Сумма свернулась, поскольку $\{\varphi_k\}$ — ортонормированный набор.

б) Обе производные от $\varphi_k(q, Q)$ (для простоты конкретное k):

$$- \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \left[\int \varphi_m^* \{ \Delta_{Q_{\alpha}} \varphi_k \} \chi_k(Q) dq \right];$$

затем сумма по всем k даёт часть $\sum_k A_{mk} \chi_k(Q)$.

в) Одна производная от $\varphi_k(q, Q)$, другая по $\chi_k(Q)$ (тоже конкретное k):

$$- \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \left[\int \varphi_m^* \{ \nabla_{Q_{\alpha}} \varphi_k \} \nabla_{Q_{\alpha}} \chi_k(Q) dq \right];$$

и таких два слагаемых. Сумма по k даёт вторую часть $\sum_k A_{mk} \chi_k(Q)$.

Получается, что точное решение уравнения Шрёдингера (1) задаётся системой (3). В некотором приближении её можно упростить. Если электронные энергии $\mathcal{E}_k(Q)$ невырождены, то $A_{mk} \chi_k(Q)$ малы по сравнению с остальными слагаемыми в (3). Разложим $\hat{V}(q, Q)$ в ряд по Q при малых Q , чтобы определить зависимость $\varphi_k(q, Q)$ от Q :

$$V(q, Q) = V(q, 0) + \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial V}{\partial Q_{\alpha}} \right)_0 Q_{\alpha} + \dots$$

Обозначим $W = \sum_{\alpha} (\partial V / \partial Q_{\alpha})_0 Q_{\alpha}$, тогда $\varphi(q, Q)$ можно найти, используя чисто электронные состояния по теории возмущений:

$$\varphi_k(q, Q) = \varphi_k(q, 0) + \sum_{j \neq k} \frac{W_{jk}}{\varepsilon_k - \varepsilon_j} \varphi_j(q, 0).$$

Получается, производные от $\varphi_k(q, Q)$ в системе (3) отличны от нуля только из-за поправки к ВФ, которая мала для невырожденных состояний из-за $1/(\varepsilon_k - \varepsilon_j)$.

Если убрать из системы (3) слагаемое A_{mk} , то решение существенно упрощается:

$$\left[- \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \Delta_{Q_{\alpha}} + \mathcal{E}_m(Q) - E \right] \chi_m(Q) = 0.$$

В данном случае $\chi_m(Q)$ независимы между собой, поэтому каждому $\varphi_m(q, Q)$ будет соответствовать свой коэффициент $\chi_m(Q)$ и состояние системы в целом:

$$\psi(q, Q) = \chi_m(Q) \varphi_m(q, Q).$$

В итоге мы получили приближение Борна—Оппенгеймера: сначала решили электронное уравнение при фиксированных ядрах, а потом энергии $\mathcal{E}_m(Q)$ использовали для решения задачи о движении ядер. Вместе с недиагональными членами отброшены и диагональные A_{mm} : если их сохранить, получится чуть более точное адиабатическое приближение.

Применимость: $\hbar\omega \ll \varepsilon_k - \varepsilon_j$ — квант колебаний мал в сравнении с разницей электронных энергий. Это соответствует гармоническому приближению для колебаний. $\mathcal{E}_m(Q)$ при рассмотрении его зависимости от Q обычно представляет собой параболу. Его называют адиабатическим потенциалом.

2. Теорема Яна—Теллера

Если электронные состояния вырождены или близки по энергии, то отбрасывать слагаемое $A_{mk}\chi_k(Q)$ нельзя. Очевидно, что $1/(\varepsilon_k - \varepsilon_j)$ становится большим, поэтому критерий адиабатичности не выполняется.

Качественно это приводит к тому, что отдельные электронные состояния вырожденного терма теряют смысл. Они перемешиваются ядерными смещениями. Ядерные колебания также перестают зависеть от одного электронного состояния. Ядерные и электронные движения полностью перемешиваются. Состояния становятся электронно-ядерными, или вибронами.

Рассмотрим движение ядер в области пересечения электронных термов. Предположим, что для некоторой симметричной конфигурации ядер Q_α ($\alpha = 1, 2, 3, \dots, N$) есть два близких значения адиабатического потенциала $\mathcal{E}_1(Q_\alpha^0) = \mathcal{E}_2(Q_\alpha^0)$, и им соответствуют две электронные функции ψ_1, ψ_2 . Рассмотрим движение вблизи Q_α^0 . Разложим $\hat{V}(q, Q_\alpha)$ в ряд по небольшим смещениям:

$$\hat{V}(q, Q_\alpha) = \underbrace{V(q, Q_\alpha^0)}_{\text{фикс. ядра}} + \underbrace{\sum_{\alpha} \left(\frac{\partial V}{\partial Q_\alpha} \right)_0 (Q_\alpha - Q_\alpha^0)}_{\text{возмущение от смещений}} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_\alpha^2} \right)_0 (Q_\alpha - Q_\alpha^0)^2 + \dots$$

Решение электронного уравнения при фиксированных в точке Q_α^0 ядрах равносильно учёту только первого члена в разложении $V(q, Q_\alpha^0)$. Если адиабатический потенциал $\mathcal{E}_m(Q)$ в точке Q_α^0 имеет минимум, то $\partial \mathcal{E} / \partial Q_\alpha = 0$, и тогда в $\mathcal{E}_m(Q)$ нет линейных членов ядерных смещений. Это возможно, если линейные матричные элементы в $\hat{V}(q, Q_\alpha)$ на функциях ψ_1, ψ_2 равны нулю.

Если хотя бы один элемент вида

$$A_\alpha = \int \psi_1^* \left(\frac{\partial V}{\partial Q_\alpha} \right)_0 \psi_2 d\tau_q \neq 0,$$

то адиабатический потенциал не имеет минимума, поскольку само $(Q_\alpha - Q_\alpha^0) \neq 0$ (смещения произвольные).

Ян и Теллер впервые показали, что для любой многоатомной системы при наличии вырождения в нелинейной симметричной конфигурации ядер всегда найдутся такие ядерные смещения Q_α , для которых интеграл A_α отличен от нуля.

Посмотрим, какие условия налагает на неравенство $A_\alpha \neq 0$ теория групп. $A_\alpha \neq 0$, если произведение неприводимых представлений подынтегрального выражения содержит полносимметричное НП.

1) Представления для ψ_1, ψ_2 нам заранее известны, они задают терм.

2) $(\partial V / \partial Q_\alpha)_0$ имеет такое же представление, как $(Q_\alpha - Q_\alpha^0)$, поскольку их произведение $(\partial V / \partial Q_\alpha)_0 (Q_\alpha - Q_\alpha^0)$ входит в $\hat{V}(q, Q)$, который входит в гамильтониан, обязанный быть полносимметричным (см. теорию кристаллического поля). Сам множитель $(Q_\alpha - Q_\alpha^0)$ при интегрировании по электронным координатам — просто число, его можно вынести за интеграл, но симметрию оператора возмущения задают оба множителя вместе, поэтому смещение и определяет, какие электронные состояния окажутся связанными.

Получаем условие $\Gamma_{\psi_1} \times \Gamma_Q \times \Gamma_{\psi_2} = \Gamma^{(0)}$. По существу это вырожденная теория возмущений: невозмущённые состояния — чисто электронные функции ψ_1, ψ_2 вырожденного терма, возмущением служит линейный член разложения $\hat{V}(q, Q_\alpha)$, а сам интеграл A_α является недиагональным элементом матрицы возмущения.

Для электронно-вырожденного состояния ψ_1 и ψ_2 преобразуются по одному вырожденному НП Γ_α , поэтому их произведение преобразуется по $(\Gamma_\alpha \times \Gamma_\alpha)$. Это произведение распадается на симметричную часть $(\psi_1\psi_2 + \psi_2\psi_1)$ и антисимметричную $(\psi_1\psi_2 - \psi_2\psi_1)$, характеры которых считаются по формулам:

$$\chi_s(R) = \frac{1}{2}(\chi^2(R) + \chi(R^2)); \quad \chi_a(R) = \frac{1}{2}(\chi^2(R) - \chi(R^2)).$$

Матрица возмущения эрмитова, а электронные функции здесь можно выбрать вещественными, поэтому она ещё и симметрична: $A_{12} = A_{21}$. Независимые матричные элементы отвечают тогда симметричным произведениям $\psi_1\psi_2 + \psi_2\psi_1$, и оставить нужно только симметричную часть прямого произведения. Итого:

$$(\Gamma_\alpha \times \Gamma_\alpha)_s \times \Gamma_Q = \Gamma^{(0)}, \quad (\Gamma_\alpha \times \Gamma_\alpha)_s = \Gamma_Q.$$

Наконец, полносимметричные колебания (с симметрией $\Gamma^{(0)}$) не искажают геометрию, поэтому снять электронное вырождение не могут: они дают одинаковую поправку к энергии всех состояний, рис. 8.1.

Итого симметрия колебания, для которого $A_\alpha \neq 0$ и которое снимает электронное вырождение, определяется по выражению:

$$\Gamma_Q = (\Gamma_\alpha \times \Gamma_\alpha)_s - \Gamma^{(0)}.$$

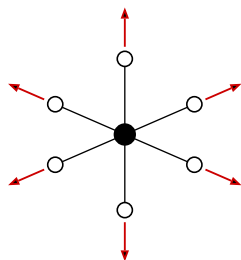


Рис. 8.1. Полносимметричное колебание a_{1g} октаэдра: все лиганды смещаются одинаково.

► Двойные группы: антисимметричная часть

Симметричную часть мы оставили потому, что электронные функции ψ_1, ψ_2 являются обычными (однозначными) функциями координат. Если вырождение связано со спином и учитывается спин-орбитальное взаимодействие, состояния преобразуются по двузначным неприводимым представлениям двойной группы, и физически осмысленной оказывается уже антисимметричная часть:

$$\Gamma_Q = (\Gamma_\alpha \times \Gamma_\alpha)_a - \Gamma^{(0)}.$$

Для крамерсова дублета антисимметричная часть содержит только полносимметричное НП, поэтому $\Gamma_Q = 0$. Ян-теллеровского колебания в таких системах не существует. Это теорема Крамерса — вырождение системы с нечётным числом электронов никаким электрическим возмущением, в том числе искажением геометрии, не снимается.

Формулировка теоремы Яна—Теллера

Если адиабатический потенциал нелинейной многоатомной молекулы $\mathcal{E}(Q_1, Q_2, \dots, Q_N)$, являющийся формальным решением электронной части уравнения Шрёдингера, имеет несколько пересекающихся ветвей, то в точках пересечения $Q_\alpha = Q_\alpha^0$ ($\alpha = 1, 2, \dots, M$) всегда найдутся такие ядерные смещения Q_v , для которых $(\partial \mathcal{E} / \partial Q_v)_{Q_\alpha^0} \neq 0$, то есть $\mathcal{E}(Q_1, Q_2, \dots, Q_N)$ не имеет минимума в точке Q_α^0 :

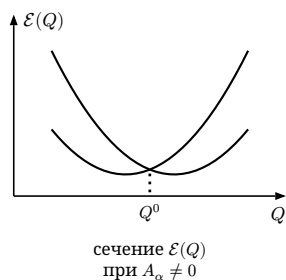


Рис. 8.2. Пересечение двух ветвей адиабатического потенциала: в точке Q^0 нет минимума.

Фактически теорема Яна—Теллера говорит, что ядерная конфигурация в точке Q_α^0 неустойчива (рис. 8.2). Но поскольку в этой точке электронное и ядерное движение смешаны, так говорить не совсем корректно. Простыми словами можно сказать, что эффект Яна—Теллера — это спонтанное понижение симметрии: молекула самопроизвольно искажается вдоль ян-теллеровской моды до тех пор, пока электронное вырождение не снимется. Выигрыш в энергии одного из расщепившихся уровней всегда превышает проигрыш в упругой энергии деформации, поэтому симметричная конфигурация не может отвечать минимуму. Величину искажения сама теорема не предсказывает. Она задаётся тем, насколько быстро расщепляются уровни при смещении ядер и насколько жёсткой является ян-теллеровская мода, а эти характеристики у каждой молекулы свои.

► Историческое замечание

По признанию самого Теллера, приведённого в книге, посвящённой этому эффекту, идея принадлежит Л. Д. Ландау, который отстаивал её в дискуссии с Теллером в Копенгагене в 1934 году, ещё до совместной работы Яна и Теллера.

3. Псевдоэффект Яна—Теллера

К нарушению адиабатического приближения также приводит ситуация, когда термы невырождены, но имеют близкие энергии. Соответственно, аналогичным образом ведёт себя адиабатический потенциал, в котором не может быть минимума (рис. 8.3).

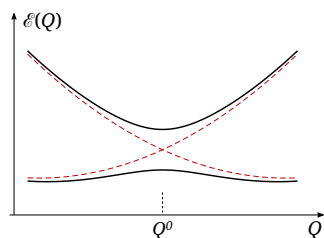


Рис. 8.3. Псевдоэффект Яна—Теллера: два близких уровня взаимодействуют и расталкиваются, поэтому нижняя ветвь теряет минимум в точке Q^0 и приобретает два новых. Красный пунктир — исходные пересекающиеся термы.

Эффект Реннера

Для линейных молекул электронный терм всегда орбитально невырожден, поэтому эффекта Яна—Теллера при рассмотрении $\hat{V}(q, Q_\alpha)$ только до линейного члена нет. Но при учёте квадратичных членов будет наблюдаться схожее поведение адиабатического потенциала в ситуациях, когда два терма имеют близкую энергию. Это называется эффектом Реннера.

► Псевдоэффект и квадратичный эффект — разные вещи

В псевдоэффекте электронные состояния не вырождены, но рядом есть близкий по энергии уровень. Оператором возмущения служит линейный член разложения $\hat{V}(q, Q)$, а работает второй порядок теории возмущений: близкий уровень подмешивается к основному и «отталкивает» его вниз тем сильнее, чем больше смещение. Отсюда следует важное различие. Псевдоэффект проявляется, только когда уровни достаточно близки, а смешивание достаточно сильное, иначе минимум в симметричной точке сохраняется, тогда как вырожденный терм искажается всегда. Чем меньше зазор между уровнями, тем заметнее эффект, и в пределе нулевого зазора он переходит в обычный эффект Яна—Теллера.

В квадратичном эффекте уровни, наоборот, вырождены, и достаточно первого порядка теории возмущений внутри вырожденного терма, но в разложении $\hat{V}(q, Q)$ оставляют квадратичный член. Именно он определяет дно адиабатического потенциала, о чём речь пойдёт далее.

4. Тетрагональное искажение O_h комплексов с конфигурацией металла d^9

Рассмотрим октаэдрический комплекс меди $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$. Согласно теории кристаллического поля его электронное строение имеет вид, показанный на рисунке 8.4:

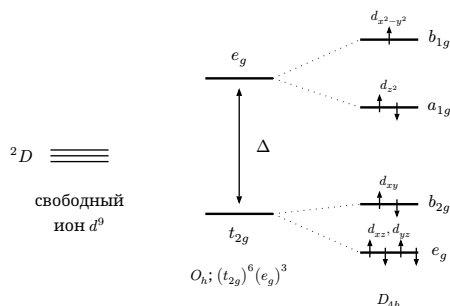


Рис. 8.4. Расщепление уровней d^9 -иона Cu^{2+} : свободный ион $\rightarrow O_h \rightarrow D_{4h}$ (тетрагональное искажение).

Две связи в комплексе $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ длиннее, чем остальные четыре: 238 пм и 195 пм. Электронной конфигурации соответствует терм 2E_g , который орбитально вырожден (E_g — двумерное НП), поэтому ожидается эффект Яна—Теллера, который понизит симметрию комплекса. Определим симметрию колебания, приводящего к понижению симметрии: $\Gamma_Q = (\Gamma_\alpha \times \Gamma_\alpha)_s - \Gamma^{(0)}$, где $\Gamma_\alpha = E_g$. Нужные строчки характеров собраны в таблице 1.

Таблица 1. Характеры E_g , симметричной части $[E_g \times E_g]_s$ и всех смещений ядер Γ_Q комплекса $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ в группе O_h .

O_h	E	$8C_3$	$6C_2'$	$6C_4$	$3C_2$	I	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	НП
E_g	2	−1	0	0	2	2	0	−1	2	0	
$[E_g \times E_g]_s$	3	0	1	1	3	3	1	0	3	1	$A_{1g} + E_g$
Γ_Q	15	0	1	1	−1	−3	−1	0	5	3	

$$\Gamma_Q = A_{1g} + E_g + T_{2g} + 2T_{1u} + T_{2u}.$$

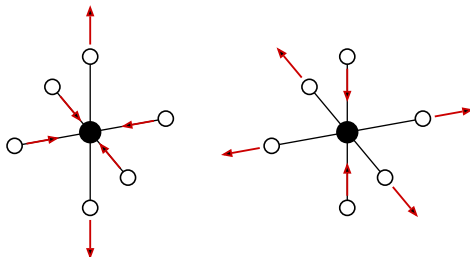


Рис. 8.5. Две компоненты вырожденного колебания E_g октаэдрического комплекса: обе имеют одинаковую частоту.

В строке Q_Q колебания О—Н внутри лигандов не учитывали. Колебание с симметрией E_g у комплекса с симметрией O_h есть, поэтому эффект Яна—Теллера приводит к понижению симметрии комплекса до D_{4h} , рис. 8.4. Колебательные моды с симметрией E_g показаны на рисунке 8.5.

5. Статический и динамический эффект Яна—Теллера

Колебание E_g двумерно, поэтому адиабатический потенциал нужно строить не по одной координате, а сразу по двум — Q_θ и Q_ε . Такую задачу обозначают $E \times e$: прописной буквой — НП терма, строчной — НП колебания, которое с ним связано (колебательные моды принято обозначать строчными буквами). В линейном приближении адиабатический потенциал задачи $E \times e$ оказывается поверхностью вращения: энергия зависит только от $\rho = (Q_\theta^2 + Q_\varepsilon^2)^{1/2}$, но не от направления искажения.

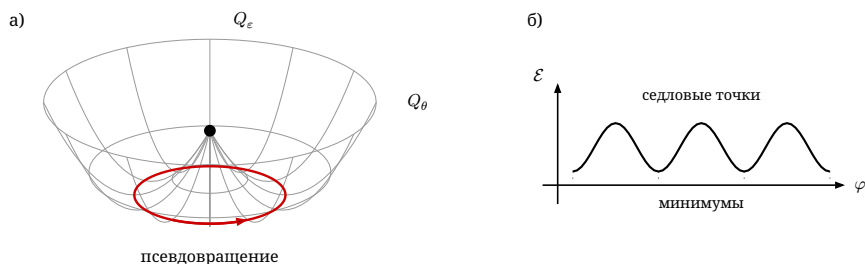


Рис. 8.6. а) «мексиканская шляпа» — адиабатический потенциал задачи $E \times e$, в центре точка вырождения, вокруг неё круговой жёлоб минимумов; б) сечение вдоль дна жёлоба при учёте квадратичных членов.

В точке $Q = 0$ обе ветви сходятся, а минимумы образуют не точку, а окружность (рис. 8.6). Двигаясь по дну жёлоба, молекула непрерывно меняет направление искажения. Ось вытягивания плавно перетекает с Z на X , затем на Y , и при этом ни разу не проходит через симметричную конфигурацию. Такое движение называют псевдовращением. Настоящего поворота молекулы как целого при этом не происходит.

Ровным дном жёлоба остаётся только в линейном приближении: квадратичные члены его искажают, и появляются три эквивалентных минимума (три способа вытянуть октаэдр) и три седловые точки между ними. Дальнейшее зависит от высоты этих барьеров:

1) Статический эффект. Барьеры велики по сравнению с энергией нулевых колебаний и с kT . Система заперта в одном из минимумов, и все экспериментальные методы видят пониженную симметрию. Именно так выглядит комплекс $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ с двумя длинными и четырьмя короткими связями.

2) Динамический эффект. Барьеры малы по сравнению с колебательным квантом. Вибронные функции размазаны по всему жёлобу, и наблюдаемая симметрия является симметрией неискажённой системы. Эксперимент показывает правильный

октаэдр, хотя мгновенная конфигурация искажена. Это свободное псевдовращение. Если барьер превышает колебательный квант, оно идёт туннелированием и называется заторможенным.

3) Некогерентные перескоки. Барьер можно преодолевать и за счёт тепловой энергии. Тогда система не когерентна, а представляет собой статистическую смесь минимумов. Что увидит эксперимент, зависит от времени измерения: один комплекс бывает искажённым в рентгеновской структуре и правильным в спектре ЭПР.

6. Какие конфигурации искажаются

По электронной конфигурации металла можно сразу сказать, чего ждать от геометрии комплекса. Эффект Яна—Теллера возникает всякий раз, когда основной терм орбитально вырожден. Для октаэдра всё решается тем, какая из двух групп d -орбиталей заполнена не полностью.

Сильное искажение даёт вырождение по e_g . Эти орбитали направлены прямо на лиганды, поэтому неравное их заполнение сразу меняет длины связей, и две аксиальные связи удлинняются на 10–20 пм, как в разобранный комплекс меди. Слабое искажение даёт вырождение по t_{2g} : эти орбитали направлены между лигандами, перекрывание с ними мало, и искажение получается порядка нескольких пикометров. На фоне упаковки кристалла его обычно не видно. Если же обе группы заполнены симметрично, основной терм невырожден и эффекта нет вовсе.

Таблица 2. Ожидаемый эффект Яна—Теллера для октаэдрических комплексов d^n .

Конфигурация	Пример иона	Терм в O_h	Эффект
d^1	Ti^{3+}	${}^2T_{2g}$	слабый
d^2	V^{3+}	${}^3T_{1g}$	слабый
d^3	Cr^{3+}	${}^4A_{2g}$	нет
d^4 , высокоспиновый	Mn^{3+}	5E_g	сильный
d^4 , низкоспиновый	Mn^{3+} в сильном поле	${}^3T_{1g}$	слабый
d^5 , высокоспиновый	Fe^{3+}	${}^6A_{1g}$	нет
d^5 , низкоспиновый	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	${}^2T_{2g}$	слабый
d^6 , высокоспиновый	Fe^{2+}	${}^5T_{2g}$	слабый
d^6 , низкоспиновый	Co^{3+}	${}^1A_{1g}$	нет
d^7 , высокоспиновый	Co^{2+}	${}^4T_{1g}$	слабый
d^7 , низкоспиновый	Ni^{3+}	2E_g	сильный
d^8	Ni^{2+}	${}^3A_{2g}$	нет
d^9	Cu^{2+}	2E_g	сильный
d^{10}	Zn^{2+}	${}^1A_{1g}$	нет

Лекция 9. Вращательная спектроскопия

Вращательная спектроскопия делится на два блока:

- 1) Чисто вращательная спектроскопия, где исследуют поглощение дальнего ИК-диапазона полярными молекулами с отличным от нуля дипольным моментом;
- 2) Вращательно-колебательная спектроскопия, где вращательные уровни образуют тонкую структуру колебательных уровней молекулы.

Оба варианта возможны и для поглощения (ИК), и для комбинационного рассеяния (КР). Оба типа вращательной спектроскопии в основном осуществляются в газовой фазе, где релаксация медленная.

Главным применением чисто вращательной спектроскопии является радиоастрономия. Межзвёздные молекулярные облака холодны и разрежены: столкновения редки, линии узкие, населены лишь несколько нижних вращательных уровней, а сами линии попадают в миллиметровый и субмиллиметровый диапазон, для которого земная атмосфера частично прозрачна. Набор вращательных линий однозначно опознаёт молекулу. С помощью этой спектроскопии в межзвёздной среде обнаружены сотни соединений, от CO и HCN до сложных органических молекул. По спектру определяют момент инерции, то есть межъядерное расстояние R , и молекулярную массу. Изотопозамещённые молекулы (^{13}CO , C^{18}O) дают свою серию линий со своей постоянной B , что позволяет измерить изотопный состав облака, а распределение интенсивностей по линиям даёт температуру. Сам H_2 , основной компонент облака, дипольного момента не имеет и в чисто вращательном спектре не виден, поэтому его количество оценивают косвенно — по линиям CO.

Далее в лекции используется приближение жёсткого ротатора (rigid rotor). В его рамках вращение не искажает молекулу, и момент инерции не зависит от вращательного состояния.

1. Чисто вращательная спектроскопия.

Классификация молекул по моменту инерции

А. Симметрический волчок

$I_{xx} = I_{yy} \neq I_{zz}$, причём $I_{xx} = I_{yy} = I_{\perp}$, а $I_{zz} = I_{\parallel}$: вращение вокруг двух осей неэквивалентно. Это группы симметрии с осью C_n при $n \geq 3$. Примеры — NH_3 , CH_3Cl , C_6H_6 .

Используя классическое выражение для кинетической энергии вращения, можно записать гамильтониан:

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}_x^2}{2I_{\perp}} + \frac{\hat{L}_y^2}{2I_{\perp}} + \frac{\hat{L}_z^2}{2I_{\parallel}} = \frac{\hat{L}^2}{2I_{\perp}} + \left(\frac{1}{2I_{\parallel}} - \frac{1}{2I_{\perp}} \right) \hat{L}_z^2.$$

Энергии этого гамильтониана:

$$E(J, M_J, K) = BJ(J+1) + (A-B)K^2,$$

где $A = \hbar / (4\pi I_{\parallel})$ и $B = \hbar / (4\pi I_{\perp})$ — вращательные постоянные (в герцах), J — квантовое число l , которое во вращательной спектроскопии называют вращательным квантовым числом, K — проекция J на ось молекулы, M_J — проекция J на ось z лабораторной системы координат. Квантовые числа пробегает значения:

$$J = 0, 1, 2, \dots; \quad K = -J, \dots, 0, \dots, J; \quad M_J = -J, \dots, 0, \dots, J.$$

Уровни энергии не зависят от M_J , но зависят от K , поскольку в отсутствие внешних полей нет выделенной оси. Собственные функции гамильтониана — функции симметричного волчка, они же D -функции Вигнера $D_{M_J K}^J(\alpha, \beta, \gamma)$. Ориентация такой молекулы задаётся тремя углами Эйлера, а не двумя, поэтому сферическими гармониками здесь обойтись нельзя: они получаются из D -функций только в частном случае $K = 0$ (рис. 9.1).

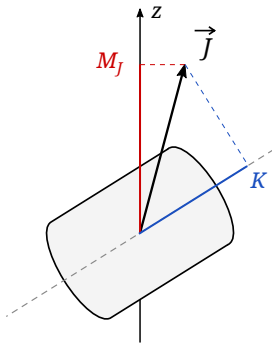


Рис. 9.1. Проекции вектора полного момента $\vec{J}$: M_J — на лабораторную ось z , K — на ось молекулы, показанную серой штриховой линией. Знак K показывает направление вращения вокруг оси молекулы.

Кратность вырождения энергетических уровней зависит от K :

$$K_B = \begin{cases} 2J + 1, & K = 0 \\ 2(2J + 1), & K \neq 0 \end{cases}$$

Удвоение при $K \neq 0$ возникает потому, что состояния с $K > 0$ и $K < 0$ имеют одинаковую энергию.

Симметрические волчки бывают двух типов: при $A > B$ это вытянутый эллипсоид вращения, при $A < B$ — сплюснутый (рис. 9.2).

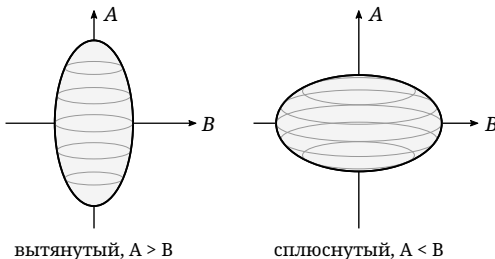


Рис. 9.2. Вытянутый ($A > B$) и сплюснутый ($A < B$) эллипсоиды вращения.

Б. Сферический волчок

$I_{xx} = I_{yy} = I_{zz}$; это группы симметрии O_h и T_d . Примеры — CH_4 , SF_6 . Из общего вида гамильтониана видно, что $A = B$, хотя $K \neq 0$, поэтому энергетические уровни оказываются такими же, как у линейного ротатора:

$$E(J, M_J, K) = BJ(J+1).$$

Собственные функции — те же D -функции Вигнера $D_{M_J K}^J$, а кратность вырождения уровней равна $(2J+1)^2$: уровень вырожден и по M_J , и по K , поскольку молекулярная ось z имеет произвольное направление.

В. Линейный ротатор

$I_{xx} \ll I_{yy} = I_{zz}$; это группы симметрии $C_{\infty v}$ и $D_{\infty h}$. Примеры — CO_2 , O_2 , C_2H_2 . Момент инерции равен $I = \mu R^2$, где μ — приведённая масса, R — межатомное расстояние.

Момент инерции вокруг оси самой молекулы равен нулю, поэтому энергия, необходимая для такого вращения, бесконечно велика: составляющей вращения вокруг оси молекулы просто не может быть. Ось молекулы строго перпендикулярна $\vec{J}$, тогда $K = 0$ и энергетические уровни:

$$E(J, M_J) = BJ(J+1).$$

Третий угол Эйлера при этом выпадает, и D -функция сводится к сферической гармонике: собственные функции — $Y_{JM_J}(\theta, \varphi)$, кратность вырождения уровней $(2J+1)$. Например, для молекулы H_2 вращательная постоянная $B = 61 \text{ см}^{-1}$.

Г. Асимметрический волчок

$I_{xx} \neq I_{yy} \neq I_{zz}$; например, группа D_{2h} , молекула H_2O . Точного решения для гамильтониана, приведённого ниже, нет. Собственные функции ищут численно, раскладывая их по функциям симметричного волчка.

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}_x^2}{2I_{xx}} + \frac{\hat{L}_y^2}{2I_{yy}} + \frac{\hat{L}_z^2}{2I_{zz}}.$$

2. Правила отбора для вращательных переходов

Вывод правил отбора проведём для линейного ротатора: его вращательные функции — сферические гармоники, и интегралы от них берутся проще всего. Для симметричного волчка рассуждение точно такое же, только вместо гармоник стоят D -функции Вигнера. Итог для всех типов молекул собран в конце раздела. Правила отбора, как и в других спектроскопиях, определяются дипольным моментом перехода:

$$\langle \varepsilon J' M_J' | \vec{d} | \varepsilon J M_J \rangle,$$

где ε — квантовое число, описывающее электронное и колебательное состояние. Движение электронов и колебания намного быстрее вращения, поэтому в приближении Борна—Оппенгеймера вращательная часть отделяется:

$$|\varepsilon J M_J\rangle = |\varepsilon\rangle |J M_J\rangle,$$

тогда

$$\langle \varepsilon J' M'_J | \vec{d} | \varepsilon J M_J \rangle = \langle J' M'_J | \langle \varepsilon | \vec{d} | \varepsilon \rangle | J M_J \rangle = \langle J' M'_J | \vec{d}_\varepsilon | J M_J \rangle,$$

где $\vec{d}_\varepsilon$ — дипольный момент молекулы в состоянии ε . Вращательные переходы возможны, только если $\vec{d}_\varepsilon \neq 0$.

Чтобы понять, когда $\langle J' M'_J | \vec{d}_\varepsilon | J M_J \rangle$ отличен от нуля, воспользуемся теорией групп. Учитывая, что собственными функциями вращательных состояний линейной молекулы являются сферические гармоники, получаем:

$$I = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{J' M'_J}^* Y_{1M}(\theta, \varphi) Y_{J M_J} \sin \theta d\theta d\varphi, \quad M = 0, \pm 1. \quad (1)$$

Ограничение на M возникает из разложения компонент дипольного момента по гармоникам первого порядка:

$$d_{\varepsilon x} = d_\varepsilon \sin \theta \cos \varphi \sim d_\varepsilon (Y_{11} - Y_{1-1}),$$

$$d_{\varepsilon y} = d_\varepsilon \sin \theta \sin \varphi \sim -d_\varepsilon (Y_{11} + Y_{1-1})i,$$

$$d_{\varepsilon z} = d_\varepsilon \cos \theta \sim d_\varepsilon Y_{10}.$$

Согласно теории групп $I \neq 0$, если $\Gamma^{(J')} \times \Gamma^{(1)} \times \Gamma^{(J)} = \Gamma^{(0)}$. Произведение $\Gamma^{(1)} \times \Gamma^{(J)}$ раскладывается по правилу сложения моментов на $\Gamma^{(J-1)}$, $\Gamma^{(J)}$ и $\Gamma^{(J+1)}$: это правило треугольника $|J-1| \leq J' \leq J+1$, вне которого коэффициенты Клебша—Гордана обращаются в ноль. Значит, интеграл может быть отличен от нуля при $J' = J-1$, $J' = J$ и $J' = J+1$. Вариант $J' = J$ отпадает по чётности: чётность сферической гармоники равна $(-1)^J$, поэтому при инверсии подынтегральное выражение приобретает множитель $(-1)^{J'+1+J}$ и интеграл обращается в ноль, если сумма $J' + 1 + J$ нечётна. Остаётся $\Delta J = \pm 1$.

Отдельно проанализируем интеграл по углу φ . Эта часть сферических гармоник имеет простой вид комплексной экспоненты,

$$\int_0^{2\pi} \exp(i\varphi[M_J + M - M'_J]) d\varphi.$$

Данный интеграл не зависит от угла φ , то есть относится к $\Gamma^{(0)}$, если $M_J + M - M'_J = 0$, откуда $\Delta M_J = M = 0, \pm 1$ по (1).

► Переходы с $\Delta J = 0$

Переходы с $\Delta J = 0$ разрешены для молекул с ненулевой проекцией момента импульса на ось молекулы — для П-термов и термов более высокого порядка. У таких молекул есть внутренний момент вдоль оси, и полный момент может изменить ориентацию, не изменив своей величины. Так устроена, например, молекула NO в основном состоянии $^2\Pi$.

Итоговые правила

1) Линейный ротор: $\Delta J = \pm 1$; $\Delta M_J = 0, \pm 1$;

2) Сферический волчок: вращательных спектров нет, поскольку $\vec{d}_e = 0$ из-за симметрии молекулы;

3) Симметрический волчок: $\Delta J = \pm 1$; $\Delta M_J = 0, \pm 1$; $\Delta K = 0$.

Условие $\Delta K = 0$ возникает потому, что $\vec{d}_e$ в таких молекулах параллелен оси высшего порядка C_n . У дипольного момента нет компоненты, перпендикулярной C_n , которая могла бы изменить K , поэтому воздействие электромагнитной волны не может связать состояния с разной проекцией $\vec{J}$ на ось молекулы.

Получается, что чисто вращательные спектры содержат линии с энергиями

$$E_J = E(J+1, M_J, K) - E(J, M_J, K) = 2B(J+1), \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

Расстояние между соседними линиями в спектре одинаково и равно:

$$E_{J+1} - E_J = 2B(J+2) - 2B(J+1) = 2B.$$

Интенсивность линий в спектре определяется населённостью уровней, соответствующей распределению Больцмана. Формально поглощение задаётся разностью населённостей нижнего и верхнего уровней: вынужденное испускание сверху вычитается из поглощения снизу. Поскольку $h\nu_R \ll kT$, эта разность мала, порядка $h\nu_R/(kT)$ от самой населённости. При этом разность пропорциональна ей, поэтому огибающая спектра всё равно повторяет больцмановское распределение. В спектре всегда наблюдается серия переходов, поскольку при 300 К населены сразу несколько вращательных уровней: $kT \approx 210 \text{ см}^{-1}$, тогда как $h\nu_R \approx 10 \text{ см}^{-1}$. Дипольный момент перехода слабо зависит от J , поэтому основное влияние на интенсивность линий оказывает населённость (рис. 9.3).

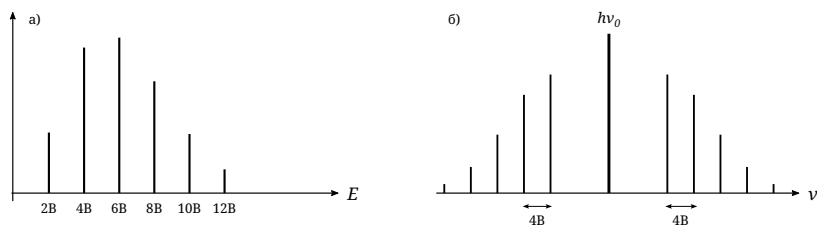


Рис. 9.3. а) чисто вращательный спектр поглощения (ИК); б) вращательный спектр комбинационного рассеяния. Высота линий задаётся населённостью уровней по Больцману.

Аналогично комбинационному рассеянию в колебательной спектроскопии существует неупругое рассеяние света с вращательными переходами. Переход вызывает не постоянный дипольный момент молекулы, а наведённый полем волны, $\vec{d} = \hat{\alpha}\vec{E}$, поэтому в матричном элементе вместо $\vec{d}_e$ стоит тензор поляризуемости $\hat{\alpha}$. Его компоненты квадратичны по координатам и раскладываются не по гармоникам первого порядка, а по гармоникам нулевого и второго, $\Gamma^{(0)} + \Gamma^{(2)}$. Изотропная часть $\Gamma^{(0)}$ отвечает упругому рассеянию, а правило треугольника для $\Gamma^{(2)}$ даёт $|J-2| \leq J' \leq J+2$. Правила отбора получают другие:

$$\Delta J = \pm 2, \pm 1; \quad \Delta M_J = 0, \pm 1; \quad \Delta K = 0.$$

При этом переход $K = 0 \rightarrow K = 0$ запрещён для $\Delta J = \pm 1$ по чётности: подынтегральное выражение приобретает при инверсии множитель $(-1)^{J'+J}$, и при нечётной сумме $J' + J$ интеграл обращается в нуль. У линейного ротатора $K = 0$ всегда, поэтому у него остаётся только $\Delta J = \pm 2$. Также необходима анизотропия поляризуемости: у сферического волчка $\hat{\alpha}$ изотропен и вращательного КР-спектра нет, зато гомоядерные молекулы H_2 , N_2 , O_2 , лишённые чисто вращательного ИК-спектра, в КР его дают. Линия упругого (рэлеевского) рассеяния $h\nu_0$ остаётся в центре спектра, ближайшие вращательные линии отстоят от неё на $6B$, а дальше идут через $4B$.

3. Вращательно-колебательная спектроскопия

А. Колебательно-вращательные переходы

Колебательные уровни молекулы имеют подструктуру из вращательных уровней. В результате в ИК-спектроскопии существует возможность перейти в другой вращательный уровень при возбуждении колебательного перехода.

Рассмотрим ситуацию возбуждения колебательного перехода, соответствующего фундаментальной частоте, то есть перехода $v = 0 \rightarrow v = 1$. Вращательные переходы, которые происходят одновременно с колебательным, дадут тонкую структуру ИК-линии (рис. 9.4).

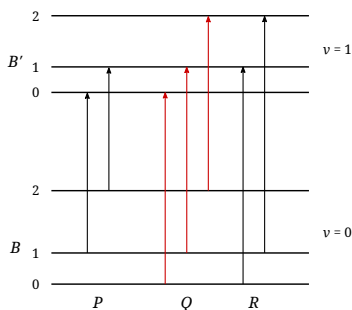


Рис. 9.4. Вращательная подструктура двух колебательных состояний и три типа переходов: ветви P , Q (отмечена красным) и R . Вращательная постоянная B' в возбуждённом колебательном состоянии отличается от B , Q -ветвь у некоторых молекул может отсутствовать.

Всего есть три типа переходов:

- 1) $\Delta J = 0$, Q -ветвь: $\Delta E_Q = h\nu_0 + B'J(J+1) - BJ(J+1)$ — соответствует чистому колебательному переходу;
- 2) $\Delta J = 1$, R -ветвь: $\Delta E_R = h\nu_0 + B'(J+1)(J+2) - BJ(J+1)$;
- 3) $\Delta J = -1$, P -ветвь: $\Delta E_P = h\nu_0 + B'J(J-1) - BJ(J+1)$.

Q -ветвь наблюдается в спектре, только если молекула обладает орбитальным моментом, параллельным межъядерной оси, $\lambda \neq 0$. В этом случае ИК-спектр в районе возбуждаемой фундаментальной частоты имеет характерный вид с тремя группами линий, приведённый на рисунке 9.5. У линейных многоатомных молекул Q -ветвь появляется и без орбитального момента для деформационных колебаний, в которых дипольный момент меняется поперёк оси молекулы.

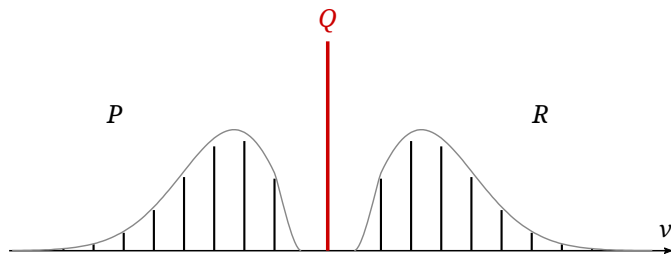


Рис. 9.5. Контур колебательно-вращательной полосы: ветви P и R по краям и узкая Q -ветвь в центре.

Интенсивности линий тонкой структуры спектра снова определяются распределением Больцмана:

$$N_J \sim (2J + 1) \exp\left(-\frac{BJ(J+1)}{kT}\right).$$

Поскольку $B' \neq B$, расстояния между линиями внутри ветви не постоянны. Линии R -ветви постепенно сгущаются и разворачиваются, образуя так называемый кант полосы. Зависимость положения линии от J удобно изображать на диаграмме Фортра (рис. 9.6).

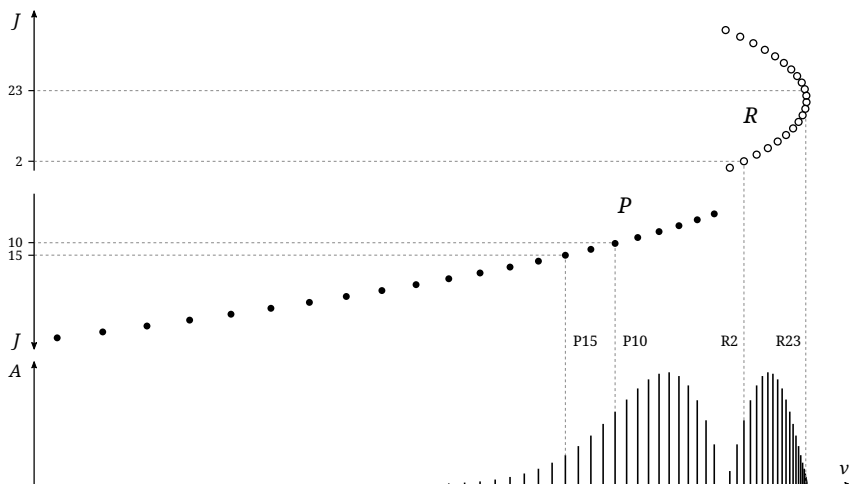


Рис. 9.6. Диаграмма Фортра: положение линии как функция J для ветвей P и R и соответствующий им спектр. Ветвь R разворачивается и образует кант полосы.

В качестве реального примера рассмотрим молекулу HCl . Её основной терм $^1\Sigma^+$, орбитального момента вдоль межъядерной оси нет ($\lambda = 0$), поэтому Q -ветвь запрещена и в спектре отсутствует. Каждая линия R - и P -ветвей расщеплена изотопами хлора (рис. 9.7). Природная смесь содержит ^{35}Cl и ^{37}Cl примерно в отношении 3 : 1, и в той

же пропорции соотносятся интенсивности компонент в спектре. У более тяжёлого изотополога приведённая масса больше, поэтому его компонента сдвинута в сторону меньших частот.

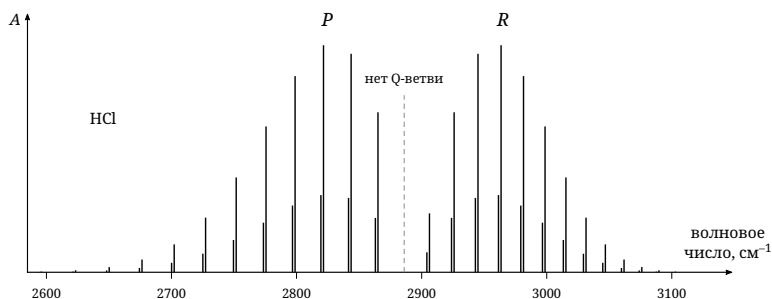


Рис. 9.7. Колебательно-вращательный спектр поглощения HCl: слева ветвь P , справа ветвь R , между ними провал на месте отсутствующей Q -ветви.

Б. Рамановские колебательно-вращательные переходы

Правила отбора в этом случае другие, поскольку в интеграле для матричного элемента перехода стоит $\hat{\alpha}$, а не $\vec{d}$, то есть гармоники Y_{2M} . В результате для линейного ротатора:

$$\Delta J = 0, \pm 2; \quad \Delta v = \pm 1.$$

Аналогично случаю А в спектре будет наблюдаться три ветви: O , Q и S , причём Q -ветвь присутствует у всех молекул.

► Центробежное искажение и спектр CH_4

Жёсткий ротатор — это приближение: центробежная сила растягивает связи тем сильнее, чем быстрее вращается молекула, поэтому момент инерции растёт, а вращательная постоянная падает. Для линейной молекулы это учитывают поправкой

$$E_J = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2,$$

где D — постоянная центробежного искажения, на несколько порядков меньшая B . Линии перестают отстоять друг от друга ровно на $2B$. С ростом J расстояние между ними медленно сокращается, и по этому отклонению определяют D , а вместе с ним и жёсткость связи.

Для сферического волчка искажение меняет не только частоты. Вращающаяся молекула CH_4 уже не строго тетраэдрическая, поэтому у неё появляется наведённый самим вращением крайне малый дипольный момент. Запрет $\vec{d}_e = 0$ снимается, и чисто вращательный спектр у метана существует. Его интенсивность достаточно мала, поэтому наблюдают его только в длинных газовых кюветах. При этом у CH_4 есть полноценный колебательно-вращательный спектр. Правила отбора для него задаёт не постоянный дипольный момент молекулы, а дипольный момент перехода между

колебательными состояниями. У метана ИК-активны колебания симметрии T_2 , для которых этот момент отличен от нуля, поэтому соответствующие полосы имеют обычную вращательную структуру из ветвей P , Q и R .

4. Ядерная спиновая статистика

Вращательный рамановский спектр некоторых молекул демонстрирует странное чередование интенсивности линий. Линейные молекулы симметрии $C_{\infty v}$ (HCl , OCS) имеют спектр с соотношением интенсивностей вращательных линий, определяемым распределением Больцмана. Тем не менее для молекул с центром инверсии ($D_{\infty h}$) спектры демонстрируют чередование интенсивностей. Например, в молекуле CO_2 не наблюдаются линии, соответствующие переходам из состояний с нечётным J . Это связано с перестановочной симметрией полной волновой функции молекулы: работает принцип Паули, а у ядер есть ядерный спин.

А. Орто- и пара-водород и другие линейные молекулы $D_{\infty h}$

Полная волновая функция молекулы с центром инверсии обладает определённым поведением относительно перестановки тождественных частиц. В данном случае ядер, потому что вращение молекулы может поменять местами тождественные ядра (рис. 9.8). Ядра имеют спин, целый или полуцелый. Согласно принципу Паули перестановка идентичных фермионов соответствует антисимметричной полной волновой функции, а идентичных бозонов — симметричной:

$$\text{бозоны: } \psi(2, 1) = +\psi(1, 2); \quad \text{фермионы: } \psi(2, 1) = -\psi(1, 2).$$

Полная волновая функция молекулы содержит все типы движения и согласно приближению Борна—Оппенгеймера может быть представлена в виде произведения:

$$\psi = \psi^E \cdot \psi^V \cdot \psi^R \cdot \psi^N,$$

где E , V , R , N отвечают, соответственно, электронным, колебательным, вращательным и ядерным степеням свободы.

Разделение это приближённое. Его нарушают вибронное взаимодействие, кориолисово взаимодействие вращения с колебаниями и сверхтонкое взаимодействие ядерных спинов с электронной оболочкой. Для классификации по симметрии, однако, точности хватает с запасом: точная волновая функция есть суперпозиция таких произведений, и все слагаемые в ней ведут себя при перестановке ядер одинаково, поэтому вывод о том, какие J разрешены, от качества разделения не зависит.

Посмотрим сначала, как устроен сам оператор $\hat{P}$, который переставляет местами «названия» тождественных ядер. Физическим движением такую перестановку выполнить нельзя, но её можно собрать из последовательности операций, каждая из которых физическому движению отвечает.

Вращение вокруг оси, перпендикулярной оси двухатомной молекулы, действует не только на ядра: оно затрагивает и электроны, и ядерные спиновые состояния, которые нужно вернуть назад, чтобы получить действие одного лишь оператора $\hat{P}$.

Отсюда возникают операции i^E и σ^E , влияющие на электронную часть волновой функции ψ^E , а также оператор $\hat{P}_{\text{нuc}}$, влияющий на ψ^N , поскольку он переставляет ядерные спиновые состояния.

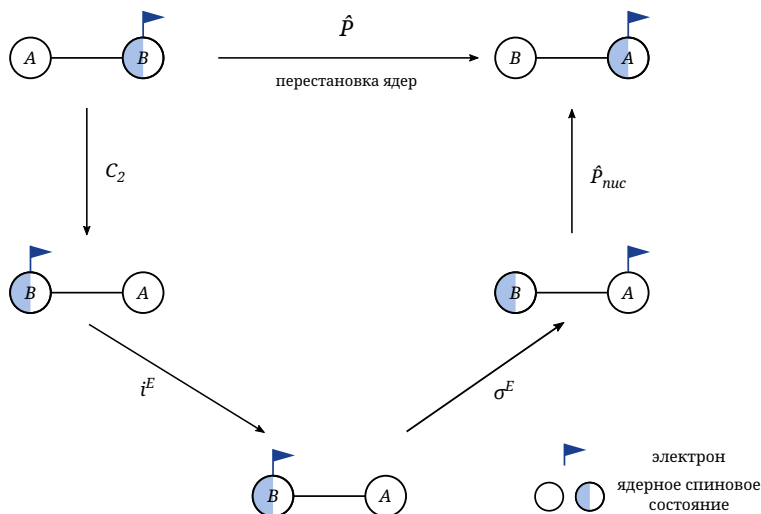


Рис. 9.8. Оператор перестановки ядер $\hat{P}$ как последовательность операций: поворот C_2 , инверсия электронных координат i^E , отражение σ^E и перестановка ядерных спиновых состояний $\hat{P}_{\text{нuc}}$.

Поворот линейной молекулы на угол π оказывает следующее влияние на отдельные части полной волновой функции:

1) Электронная часть. Поворот на π равносильно произведению $i^E \times \sigma_h^E$, поэтому для анализа поведения ψ^E достаточно рассмотреть дескрипторы термина. Например, для H_2 основной терм $^1\Sigma_g^+$, поведение ψ^E описывается как $(+) \cdot (g) = (+)$ — волновая функция симметричная.

2) Колебательная часть. Собственные функции колебательных состояний — полиномы Эрмита. Поворот на π равносильно замене $x \rightarrow -x$ и даёт множитель $(-1)^v$, где v — колебательное квантовое число. Для основного состояния, а при $T \approx 300$ К молекула практически всегда в нём, $v = 0$, поэтому ψ^V тоже $(+)$.

3) Вращательная часть. Собственные функции вращательных состояний линейного ротатора — сферические гармоники. Поворот на π равносильно замене $\theta \rightarrow \pi - \theta$ и приводит к множителю $(-1)^J$, где J — вращательное квантовое число. У нелинейных молекул такого простого множителя нет: вращательные функции там являются D -функциями Вигнера, и их поведение при повороте разбирают средствами теории групп (пункт Б).

4) Ядерная часть. Поведение ядерной волновой функции определяется её видом. Для H_2 спин ядра $I(\text{H}) = 1/2$, тогда полный ядерный спин $I_\Sigma = 1, 0$:

$$|1\ 1\rangle = \alpha\alpha, \quad |1\ 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha), \quad |1\ -1\rangle = \beta\beta \quad (+);$$

$$|0\ 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (-).$$

Ядерная волновая функция для максимального полного спина всегда симметрична относительно перестановок, а дальше знаки чередуются.

5) Полная волновая функция должна быть антисимметричной, $(-)$, поскольку ядра Н — фермионы.

Объединяя пункты 1–5, получаем общую классификацию для молекул H_2 :

$$(-) = (+) \cdot (+) \cdot (-1)^J \cdot \begin{cases} (+), I_{\Sigma} = 1 \\ (-), I_{\Sigma} = 0 \end{cases}$$

Это выполняется в двух случаях:

а) $J = 0, 2, 4, \dots$, тогда $I_{\Sigma} = 0$ — пара-водород, 25%;

б) $J = 1, 3, 5, \dots$, тогда $I_{\Sigma} = 1$ — орто-водород, 75% (рис. 9.9).

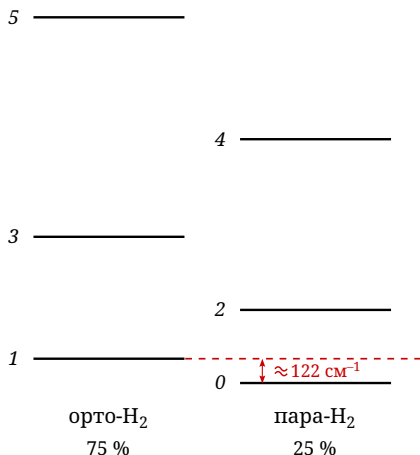


Рис. 9.9. Вращательные уровни орто- и пара-водорода. Расстояние между двумя самыми низкими уровнями равно $2B$ и составляет около 122 см^{-1} .

Классификация вращательных уровней других линейных молекул рассматривается аналогично. В раман-вращательном спектре при 300 К линии $J = 1, 3, 5, \dots$ будут вдвое более интенсивными. Аналогичная классификация и аналогичный спектр получаются для H_2O : существуют пара- H_2O и орто- H_2O .

При низкой температуре все молекулы H_2 должны быть в состоянии с $J = 0$, но переход $I = 1 \leftrightarrow I = 0$ запрещён, поэтому в отсутствие парамагнитного катализатора он идёт очень медленно. На этом основан лабораторный способ получения пара-водорода: газ пропускают над катализатором при 20 К, получая почти чистый спиновый изомер, который затем неделями хранится при комнатной температуре. В ЯМР его используют для гиперполяризации. Методы PHIP и SABRE переводят синглетный спиновый порядок пара-водорода в наблюдаемую намагниченность и усиливают сигнал на несколько порядков.

► Влияет ли колебательное состояние?

Множитель $(-1)^v$ из пункта 2 для двухатомной молекулы на самом деле никогда не срабатывает. Колебательная волновая функция зависит от одной относительной координаты — межъядерного расстояния, а перестановка ядер его не меняет. Чтобы функция сменила знак, молекула из сжатой должна была бы стать растянутой. Поэтому ψ^V симметрична при любом v , и классификация вращательных уровней от колебательного состояния не зависит.

Для более сложных линейных молекул это уже не так: у них есть антисимметричные колебания, нормальная координата которых меняет знак при перестановке ядер. У CO_2 в основном колебательном состоянии существуют только чётные J , а при возбуждении антисимметричного валентного колебания — только нечётные.

Б. Молекулы с большим числом эквивалентных ядер

Для молекул вне группы симметрии $D_{\infty h}$, например NH_3 и CH_4 , используют перестановочно-инверсионный оператор P^* и решают задачу в полной ядерной перестановочно-инверсионной группе (CNPI). Это даёт симметрию молекулярных состояний и их статистические веса. Подробнее ядерная спиновая статистика таких молекул разобрана в [4, Ch. 8] и [5, § 105].

Лекция 10. Магнитный резонанс. ЭПР в жидкости

К магнитному резонансу относят широкий класс явлений, в которых можно выделить три основных раздела: электронный парамагнитный резонанс, ядерный магнитный резонанс и ферромагнитный резонанс. Термин «резонанс» означает, что в эксперименте производится настройка на собственную частоту магнитной системы, которая определяется частотой прецессии магнитного момента во внешнем постоянном магнитном поле. Для ядерных спинов это радиочастотная (высокочастотная) область, для электронных спинов — микроволновая (сверхвысокочастотная).

1. Основные понятия магнитного резонанса

В магнитном резонансе рассматриваются системы, обладающие механическим моментом: электронные спины и спины ядер атомов. Магнитный момент $\vec{\mu}$ и механический момент $\vec{L}$ параллельны друг другу и связаны соотношением

$$\vec{\mu} = \gamma_e \vec{L}, \quad \gamma_e = \frac{q_e}{2m_e},$$

где γ_e — гиромагнитное отношение. При квантово-механическом описании $\vec{\mu}$ и $\vec{L}$ становятся операторами:

$$\hat{\mu} = \gamma_e \hbar \hat{L}. \quad (1)$$

У молекулы в орбитально невырожденном электронном состоянии среднее значение $\vec{L}$ равно нулю, поэтому орбитальный момент даёт вклад только во втором порядке теории возмущений. Причина в том, что волновую функцию невырожденного состояния всегда можно выбрать вещественной, а оператор $\hat{L}$ чисто мнимый, поэтому его среднее обращается в нуль: электронное облако жёстко привязано к остову молекулы и вращаться относительно него не может. Говорят, что орбитальный момент «заморожен» полем молекулы. Проявляется он лишь через спин-орбитальное взаимодействие, подмешивающее возбуждённые состояния, и именно эта поправка второго порядка приводит к отклонению g -фактора от значения для свободного электрона.

Аналогичные (1) выражения справедливы и для собственного момента электрона или ядра — спина:

$$\hat{\mu}_e = -\gamma'_e \hbar \hat{S} = -g\beta \hat{S}, \quad \hat{\mu}_N = \gamma'_N \hbar \hat{I} = g_N \beta_N \hat{I},$$
$$\beta = \frac{q_e \hbar}{2m_e}, \quad \beta_N = \frac{q_N \hbar}{2m_N},$$

где g — g -фактор свободного электрона, 2,0023..., g_N — ядерный g -фактор, разный у разных ядер, β — магнетон Бора, β_N — ядерный магнетон Бора. Ядерные g -факторы некоторых ядер собраны в таблице 10.1. Ядра с чётным числом протонов, и нейтронов имеют $I = 0$ и в магнитном резонансе не участвуют. По этой причине спектры ЯМР углерода снимают на ядрах ^{13}C , а не ^{12}C .

Таблица 10.1. Спин, ядерный g -фактор и природное содержание распространённых магнитных ядер. Отрицательный g_N означает, что магнитный момент направлен против спина.

ядро	I	g_N	природное содержание, %
^1H	1/2	5,585	99,99
^2H	1	0,857	0,015
^{13}C	1/2	1,405	1,1
^{14}N	1	0,404	99,6
^{15}N	1/2	-0,566	0,4
^{17}O	5/2	-0,757	0,04
^{19}F	1/2	5,258	100
^{31}P	1/2	2,263	100
^{35}Cl	3/2	0,548	75,8
^{37}Cl	3/2	0,456	24,2

2. Элементарная теория резонанса

Из классической физики хорошо известно выражение для энергии магнитного момента, помещённого во внешнее магнитное поле, $E = -(\vec{\mu}, \vec{B})$. По аналогии можно записать спин-гамильтониан для данных условий. Выбирая систему координат так, что $\vec{B} = (0, 0, B_0)$, получаем

$$\hat{H} = g\beta\vec{B}, \hat{S} = g\beta B_0 \hat{S}_z, \quad \hat{H} = -g_N\beta_N\vec{B}, \hat{I} = -g_N\beta_N B_0 \hat{I}_z.$$

Например, для электронного спина 1/2 в базисе α, β у такого гамильтониана будут два уровня энергии $E = \pm \frac{1}{2}g\beta B_0$ (рис. 10.1).

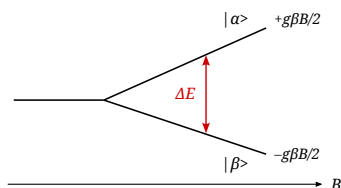


Рис. 10.1. Зеемановское расщепление уровней электронного спина 1/2 в магнитном поле.

Такую систему уровней можно обнаружить по появлению резонансного поглощения. Для этого должны выполняться два условия:

- 1) **Энергетический резонанс:** $h\nu = \hbar\omega = \Delta E$;
- 2) **Разрешённость перехода:** матричный элемент $\langle \alpha | \hat{V} | \beta \rangle$ отличен от нуля — то, что мы обычно называем правилами отбора.

Для наблюдения магнитного резонанса применяют переменное магнитное поле (электромагнитную волну соответствующего энергетического диапазона), направленное перпендикулярно постоянному полю B_0 , например по оси x , откуда сразу получается и вид возмущения ($\hat{H}_1$):

$$\vec{B}_1 = (2B_1 \cos \omega t, 0, 0),$$

$$\hat{H}_1(t) = g\beta \cdot 2B_1 \cos \omega t \hat{S}_x.$$

Поскольку $\hat{S}_x = \frac{1}{2}(S_+ + S_-)$, разрешены переходы $\Delta S = 0$, $\Delta M_S = \pm 1$.

► Правила отбора как сохранение момента импульса

Те же правила отбора получаются и без вычисления матричного элемента. Фотон обладает собственным моментом импульса, равным единице, и при поглощении этот момент целиком передаётся спиновой системе. Проекция момента системы на направление B_0 поэтому меняется ровно на единицу, $\Delta M_S = \pm 1$, а величина спина измениться не может: излучение действует на магнитный момент, но не меняет числа неспаренных электронов, поэтому $\Delta S = 0$.

С этой точки зрения перпендикулярное поле $\vec{B}_1$ — просто способ подать на образец квант с нужной проекцией момента. Линейно поляризованное поле вдоль оси x раскладывается на две циркулярно поляризованные компоненты с проекциями $+1$ и -1 , и резонанс вызывает та из них, которая вращается в ту же сторону, что и прецессия магнитного момента. Поле вдоль оси z несёт проекцию 0 и переходов не вызывает, поэтому используют $\vec{B}_1$, перпендикулярное B_0 .

3. Резонансные условия

А. ЭПР

Очень часто в магнитном резонансе энергию измеряют в герцах вместо джоулей. Для этого её нужно разделить на h : $\Delta E = g\beta B_0/h$. В системе СИ $\beta = 927,4 \cdot 10^{-26}$ Дж/Тл и $h = 6,64 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, тогда

$$\beta/h = 14 \cdot 10^9 \text{ Гц/Тл} = 1,4 \text{ МГц/Гс}, \quad g\beta = 2,804 \text{ МГц/Гс}$$

для свободного электрона. В ЭПР-спектрометре квант используемого излучения обычно фиксирован. Для X-диапазона он равен $\Delta E = 0,3 \text{ см}^{-1}$, или $9 \cdot 10^9 \text{ Гц} = 9 \text{ ГГц}$. Тогда типичное магнитное поле B_0 , необходимое для соблюдения условий резонанса:

$$B_0 = \frac{\Delta E}{g\beta} = \frac{9 \cdot 10^9 \text{ Гц}}{2,8 \cdot 10^6 \text{ Гц/Гс}} = 3214 \text{ Гс}.$$

Существуют ЭПР-спектрометры с большим квантом (диапазоны Q, W и так далее). Соответственно и поле в них выше. Так, в Q-диапазоне (35 ГГц) резонанс наступает около 12 500 Гс, а в W-диапазоне (94 ГГц) около 33 500 Гс. Чем выше частота, тем лучше разрешаются близкие g -факторы, но тем сложнее весь спектрометр.

Б. ЯМР

Спектрометр ЯМР характеризуется резонансной частотой протонов в магнитном поле данного спектрометра, обычно 100–1000 МГц. Посчитаем магнитное поле B_0 в спектрометре 400 МГц:

$$B_{\text{ЯМР}} = \frac{\Delta E}{g_N \beta_N} = \frac{400 \cdot 10^6 \text{ Гц}}{5,585 \cdot 800 \text{ Гц/Гс}} = 8,95 \text{ Тл.}$$

Поле получается большое, поэтому используют сверхпроводящие магниты. Для ядер ^1H здесь $g_N = 5,585$, а $\beta_N = \beta_e \cdot m_e/m_p = 800 \text{ Гц/Гс}$.

4. ЭПР в жидкости. Характерные взаимодействия

• **Магнитный момент электрона во внешнем магнитном поле** (зеemanовское взаимодействие):

$$g\beta\vec{B}\hat{S} = g\beta B_0\hat{S}_z.$$

Оно может быть анизотропным. Анизотропия проявляется в твёрдых телах и замороженных растворах.

• **Магнитный момент ядер во внешнем магнитном поле** (ядерное зеemanовское взаимодействие):

$$g_N\beta_N\vec{B}\hat{I} = g_N\beta_N B_0\hat{I}_z.$$

Ядерный магнетон β_N в 1800 раз меньше β , поэтому такое взаимодействие слабое, но в некоторых случаях в твёрдом теле проявляется.

• **Диполь-дипольное взаимодействие двух неспаренных электронов** (системы с $S > \frac{1}{2}$).

Согласно классической физике:

$$E_{\mu\mu} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{\vec{\mu}_1\vec{\mu}_2}{r^3} - \frac{3(\vec{\mu}_1, \vec{r})(\vec{\mu}_2, \vec{r})}{r^5} \right],$$

тогда соответствующий гамильтониан с усреднением по области делокализации электронов:

$$\hat{H}_d = \frac{\mu_0}{4\pi} g_1 g_2 \beta^2 \left\langle \frac{\vec{S}_1 \vec{S}_2}{r^3} - \frac{3(\vec{S}_1, \vec{r})(\vec{S}_2, \vec{r})}{r^5} \right\rangle.$$

Такой гамильтониан можно переписать в виде

$$\hat{H} = \vec{S}_1 \hat{D} \vec{S}_2, \quad \hat{D} = \frac{\mu_0}{4\pi} g_1 g_2 \beta^2 \left\langle \frac{\delta_{ij}}{r^3} - \frac{3x_i x_j}{r^5} \right\rangle,$$

где $\hat{D}$ — тензор дипольного взаимодействия. Существует система координат, в которой $\hat{D}$ диагонален, причём $\text{Tr}(\hat{D}) = 0$. След зануляется прямым суммированием диагональных элементов:

$$\sum_{i=1}^3 \left(\frac{\delta_{ii}}{r^3} - \frac{3x_i^2}{r^5} \right) = \frac{3}{r^3} - \frac{3r^2}{r^5} = 0.$$

Это не случайность, а свойство самого диполь-дипольного взаимодействия: оно ориентационно-зависимо и по всем направлениям в среднем даёт ноль. Важным следствием является то, что при быстром изотропном вращении молекула успевает побывать во всех ориентациях за время, много меньшее обратного расщепления, и наблюдается только среднее по ориентациям, равное среднему из трёх главных значений тензора:

$$\langle D \rangle = \frac{1}{3} \text{Tr}(\hat{D}) = 0,$$

поэтому диполь-дипольное взаимодействие усредняется до нуля в растворах при комнатной температуре.

• **Диполь-дипольное взаимодействие неспаренного электрона и ядер.**

Аналогично предыдущему пункту $\hat{H} = \vec{S}\hat{A}\vec{I}$, но это взаимодействие можно разбить на два вклада:

$$\hat{H} = a\vec{S}\vec{I} + \vec{S}\hat{A}^D\vec{I},$$

где $a\vec{S}\vec{I}$ — контактное, ферми-, изотропное сверхтонкое взаимодействие (СТВ), а $\vec{S}\hat{A}^D\vec{I}$ — дипольное анизотропное СТВ, для которого $\text{Tr}(\hat{A}^D) = 0$, поэтому оно усредняется в жидкости.

Природа контактного СТВ

- 1) Электрон делокализован, а ядро локализовано, поэтому существует ненулевая электронная плотность в месте нахождения ядра.
- 2) Диполь-дипольное приближение справедливо на больших расстояниях. При $r \sim a_N$, то есть «внутри ядра», всё иначе.

Для описания контактного СТВ Ферми предложил гамильтониан:

$$\hat{H}_F = \frac{2}{3}\mu_0 g \beta g_N \beta_N \delta(r - r_N) \vec{S}\vec{I}.$$

Если усреднить его по пространству, получится

$$\hat{H} = a\vec{S}\vec{I}, \quad a = \frac{2}{3}\mu_0 g \beta g_N \beta_N |\psi(r_N)|^2,$$

где $\psi(r_N)$ — волновая функция электрона в месте нахождения ядра.

► Насколько трудно получить контактный гамильтониан

Строгий вывод требует уравнения Дирака: контактный член появляется в нерелятивистском пределе наряду с другими поправками порядка v^2/c^2 . Но и без него результат понятен из классической магнитостатики. Вне магнитного диполя поле дипольное, а внутри малого шара, по которому «размазан» момент, поле однородно и равно $2/3 \mu_0 \vec{M}$. Интеграл дипольного поля по любой сфере с центром на диполе обращается в нуль из-за угловой части, поэтому от всего поля остаётся только эта внутренняя однородная часть, записываемая как $2/3 \mu_0 \vec{\mu}_N \delta(\vec{r})$. Подстановка её в классическую энергию $-(\vec{\mu}_e, \vec{B})$ сразу даёт $\hat{H}_F$ вместе с коэффициентом $2/3$.

Проанализируем физический смысл $a\vec{S}\vec{I}$. Оценим магнитный момент ядра и поле, которое он создаёт в центре. Пусть ядро — это виток с током I радиусом a_0 , тогда

$$B_{\text{я}} = \frac{\mu_0 I}{2a_0} = \frac{\mu_0 \mu_N}{2\pi a_0^3}, \quad \mu_N = \pi a_0^2 I.$$

Тогда $a\vec{S}\vec{I}$ выйдет как произведение поля в центре витка на величину $4/3 \pi a_0^3 |\psi(r_N)|^2 \mu_e$. То есть это взаимодействие показывает «часть магнитного момента» электрона, находящуюся в ядре: фактически это взаимодействие двух магнитных моментов на контакте, μ_e в поле от μ_N .

Оценим величину константы СТВ a для водорода. Волновая функция $1s$ -состояния:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{\pi a_N^3}} \exp(-r/a_N),$$

откуда $|\psi(r_N)|^2 = 1/(\pi a_N^3)$, где $a_N = 0,529 \text{ \AA}$ — радиус Бора. Подставляя всё это и $\mu_0/4\pi = 10^{-7} \text{ Гн/м}$, получаем

$$a/g\beta = 508 \text{ Гс},$$

причём константу СТВ обычно измеряют в единицах Гаусса.

Такой же расчёт для других атомов даёт предельные константы СТВ, отвечающие единичной спиновой плотности на соответствующей орбитали. Их берут из таблиц атомных параметров [6] и используют как масштаб: отношение измеренной константы к предельной сразу даёт спиновую плотность на этой орбитали.

Таблица 10.2. Предельные константы СТВ для единичной спиновой плотности: изотропная a на s -орбитали и анизотропная b на p -орбитали.

ядро	орбиталь	$a/g\beta$, Гс	орбиталь	$b/g\beta$, Гс
^1H	$1s$	508	—	—
^{13}C	$2s$	1110	$2p$	32
^{14}N	$2s$	550	$2p$	17
^{19}F	$2s$	17 100	$2p$	540
^{31}P	$3s$	3630	$3p$	103

Изотропная константа a отлична от нуля только для s -орбитали, у которой плотность на ядре не равна нулю. У p -орбитали плотность на ядре равна нулю, и она даёт лишь анизотропный дипольный вклад b , который в жидкости усредняется до нуля, а в твёрдом теле определяет форму анизотропного спектра.

5. Спектр ЭПР радикала с одним ядром, $S = I = 1/2$

Исходя из прошлого пункта, гамильтониан имеет вид:

$$\hat{H} = g\beta B \hat{S}_z + a\vec{S}\vec{I} - g_N \beta_N B \hat{I}_z \longrightarrow g\beta B \hat{S}_z + a \hat{S}_z \hat{I}_z - g_N \beta_N B \hat{I}_z.$$

Переход в выражении выше называется сильнопольным приближением. В общем случае скалярное произведение можно записать в виде:

$$a\vec{S}\vec{I} = a\hat{S}_z\hat{I}_z + \frac{a}{2}(\hat{S}_+\hat{I}_- + \hat{S}_-\hat{I}_+),$$

и если $g\beta B \gg a$, то второе, недиагональное слагаемое можно отбросить. Это справедливо практически всегда, поскольку $g\beta B \sim 3000$ Гс, тогда как обычно $a \leq 508$ Гс.

Ищем энергии гамильтониана в базисе $|\alpha\alpha_N\rangle$ $|\alpha\beta_N\rangle$ $|\beta\alpha_N\rangle$ $|\beta\beta_N\rangle$. Базис собственный, поэтому энергии считаются сразу (рис. 10.2):

$$\begin{aligned} |\alpha\alpha_N\rangle &\rightarrow \frac{g\beta B}{2} + \frac{a}{4} - \frac{g_N\beta_N B}{2}; & |\alpha\beta_N\rangle &\rightarrow \frac{g\beta B}{2} - \frac{a}{4} + \frac{g_N\beta_N B}{2}; \\ |\beta\alpha_N\rangle &\rightarrow -\frac{g\beta B}{2} - \frac{a}{4} - \frac{g_N\beta_N B}{2}; & |\beta\beta_N\rangle &\rightarrow -\frac{g\beta B}{2} + \frac{a}{4} + \frac{g_N\beta_N B}{2}. \end{aligned}$$

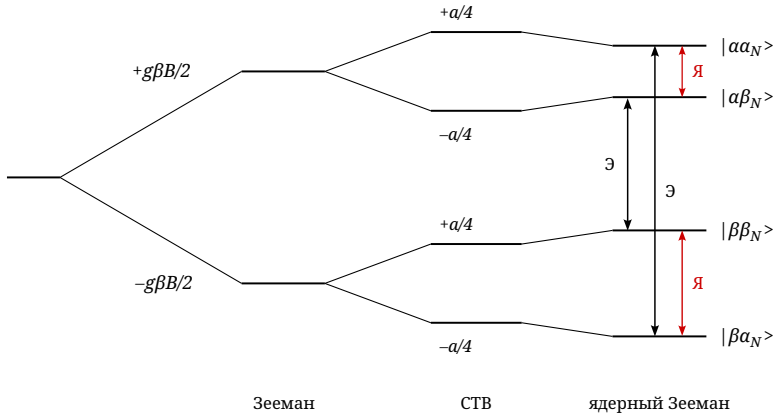


Рис. 10.2. Схема уровней при $a > 0$ (для определённости): зеемановское расщепление, СТВ и ядерное зеемановское взаимодействие. Правила отбора — $\Delta M = \pm 1$ для ядерного или электронного спина. Переходы Э (ЭПР) и Я (ЯМР) лежат в разных энергетических диапазонах.

Энергия двух ЭПР-переходов с изменением проекции электронного спина

$$\Delta E = g\beta B \pm \frac{a}{2}, \quad B = \frac{h\nu \mp a/2}{g\beta},$$

если считать $\Delta E = h\nu$. От $g_N\beta_N B$ она не зависит, поэтому «палочный» спектр ЭПР состоит из двух линий равной интенсивности. Интенсивности одинаковы потому, что матричный элемент перехода не зависит от m_I , а заселённости двух ядерных подуровней практически совпадают: их расщепление на много порядков меньше kT . Центр пары линий приходится на $B = h\nu/(g\beta)$, поэтому положение спектра даёт g -фактор радикала, а расстояние между линиями равно константе a . В жидкости обе величины изотропны: анизотропные части g -тензора и тензора СТВ усредняются быстрым вращением молекулы (рис. 10.3).

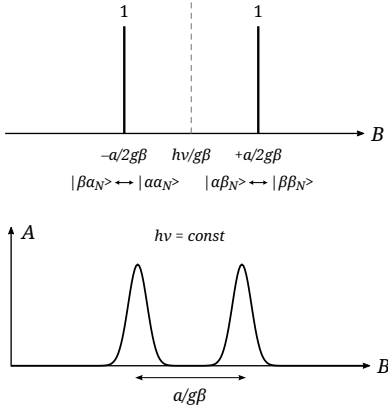


Рис. 10.3. «Палочный» спектр ЭПР радикала с одним ядром $I = 1/2$ (сверху) и то же самое в виде поглощения образца при развёртке по полю в условиях фиксированного кванта $h\nu$ (снизу).

Общее правило для эквивалентных ядер со спином $1/2$

Эквивалентными называют ядра с одинаковой константой СТВ. Они расщепляют спектр совместно и дают одну группу линий. В радикале таких групп может быть несколько, у каждой своя константа a_i и своё число ядер n_i . Расщепление на очередной группе происходит независимо от уже учтённых, поэтому число линий перемножается по группам:

$$N_{\text{линий}} = \prod_i \left(2n_i \cdot \frac{1}{2} + 1 \right) = \prod_i (n_i + 1),$$

где n_i — число эквивалентных ядер в i -й группе. Внутри одной группы интенсивность k -й линии равна биномиальному коэффициенту $I_k = C_{n_i}^k$ и распределена по треугольнику Паскаля: 1 1; 1 2 1; 1 3 3 1; 1 4 6 4 1 и далее. Интенсивности линий, полученных расщеплением на разных группах, перемножаются.

► Откуда берётся биномиальное распределение

Пренебрежём ядерным зеемановским слагаемым (на энергию ЭПР-перехода оно не влияет) и соберём гамильтониан в сильнополюльном приближении:

$$\hat{H} = g\beta B \hat{S}_z + \sum_i a_i \hat{S}_z \hat{I}_{zi} = g\beta \left(B + \sum_i \frac{a_i}{g\beta} \hat{I}_{zi} \right) \hat{S}_z = g\beta B_{\text{EFF}} \hat{S}_z.$$

Электрон чувствует не внешнее поле, а эффективное: внешнее плюс поле сверхтонкого взаимодействия от ядер. Операторы $\hat{I}_{zi}$ коммутируют с таким гамильтонианом, а в ЭПР ядерная проекция не меняется, $\Delta m_I = 0$, поэтому в каждом ядерном состоянии их можно заменить собственными значениями m_{Ii} . Гамильтониан сворачивается к чисто зеемановскому, и энергия ЭПР-перехода равна:

$$\Delta E(m_I) = g\beta B + \sum_i a_i m_{Ii}.$$

Одно ядро с константой a даёт $\pm a/2$, два эквивалентных ядра — набор $a, 0, -a$ с весами $1 : 2 : 1$, и так далее для большего числа ядер. Веса — это просто число способов набрать данную сумму проекций, что и даёт биномиальное распределение для ядер со спином $1/2$ и мультиномиальное для ядер со спином больше $1/2$. Отсюда сразу следуют оба правила: $N_{\text{линий}} = \prod_i (2n_i I_i + 1)$ и $I_k = C_{n_i}^{I_i}$ внутри группы эквивалентных ядер, где n_i — число эквивалентных ядер в i -й группе, I_i — их спин.

6. Спектр ЭПР радикала с одним ядром, $S = 1/2$, $I = 1$

Характерным примеом является радикал ТЕМПО (рис. 10.4), у которого $a(^{14}\text{N}) = 17$ Гс и $I(^{14}\text{N}) = 1$.

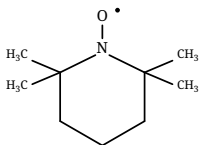


Рис. 10.4. Радикал ТЕМПО. Неспаренный электрон делокализован по связи N–O, четыре метильные группы закрывают её и не дают радикалу вступать в реакции, поэтому он устойчив и хранится годами.

Гамильтониан в сильнополюсном приближении аналогичен предыдущему случаю:

$$\hat{H} = g\beta B\hat{S}_z + a\hat{S}_z\hat{I}_z - g_N\beta_N B\hat{I}_z.$$

Базис $|\alpha 1\rangle$ $|\alpha 0\rangle$ $|\alpha, -1\rangle$ и $|\beta 1\rangle$ $|\beta 0\rangle$ $|\beta, -1\rangle$. Рисуем сразу картину энергетических уровней, последовательно вводя взаимодействия. Ядерное зеемановское взаимодействие можно не учитывать, поскольку на энергию ЭПР-переходов оно не влияет (рис. 10.5).

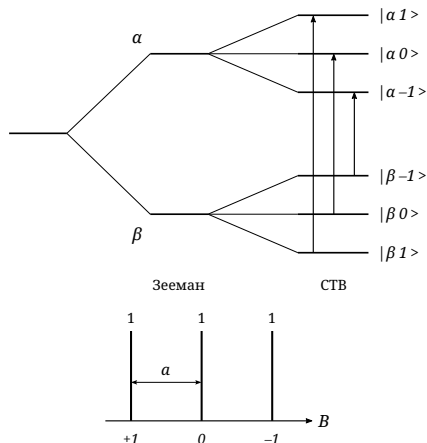


Рис. 10.5. Уровни радикала с одним ядром $I = 1$ и соответствующий «палочный» спектр из трёх линий с интервалом a . Над линиями стоят их относительные интенсивности, под линиями — проекции ядерного спина $m_I = +1, 0, -1$, которым эти линии отвечают.

Общее правило для эквивалентных ядер со спином 1

Устроено всё аналогично случаю $I = 1/2$: каждая группа из n_i эквивалентных ядер со спином I_i даёт свой множитель, и общее число линий равно:

$$N_{\text{линий}} = \prod_i (2n_i I_i + 1),$$

что для спина 1 превращается в $\prod_i (2n_i + 1)$. Интенсивности внутри группы задаются уже не биномиальными, а мультиномиальными коэффициентами — аналогом треугольника Паскаля: 1 1 1; 1 2 3 2 1; 1 3 6 7 6 3 1 и далее.

► Откуда берутся мультиномиальные коэффициенты

Интенсивность линии — это число способов набрать данную суммарную проекцию $M = \sum_i m_i$, причём каждая проекция пробегает $2I + 1$ значений от $-I$ до I . Считать такие числа удобно производящей функцией: вес равен коэффициенту при x^{M+nI} в разложении

$$(1 + x + \dots + x^{2I})^n.$$

Для $I = 1/2$ скобка равна $1 + x$, и получается обычный бином Ньютона с треугольником Паскаля. Для $I = 1$ скобка равна $1 + x + x^2$, откуда для двух ядер:

$$(1 + x + x^2)^2 = 1 + 2x + 3x^2 + 2x^3 + x^4$$

с весами 1 : 2 : 3 : 2 : 1, а для трёх ядер:

$$(1 + x + x^2)^3 = 1 + 3x + 6x^2 + 7x^3 + 6x^4 + 3x^5 + x^6.$$

► Второй порядок теории возмущений

Сильнопольное приближение отбрасывает недиагональное слагаемое гамильтониана $a(\hat{S}_+ \hat{I}_- + \hat{S}_- \hat{I}_+)/2$. Учтём его по теории возмущений второго порядка.

Для группы эквивалентных ядер удобно ввести суммарный ядерный спин группы $\vec{F} = \sum_i \vec{I}_i$: константа СТВ у всех ядер группы одна и та же, поэтому взаимодействие зависит только от суммы, и гамильтониан записывается как

$$\hat{H} = g\beta B \hat{S}_z + a\vec{S}\vec{F} = g\beta B \hat{S}_z + a\hat{S}_z \hat{F}_z + \frac{a}{2}(\hat{S}_+ \hat{F}_- + \hat{S}_- \hat{F}_+).$$

Первые два слагаемых диагональны и дают спектр первого порядка, а последнее рассматриваем как возмущение. Для состояний с суммарным спином F и его проекцией m_F поправка второго порядка равна

$$E_{-1/2, F, m_F}^{(2)} = -\frac{a^2}{4g\beta B}(F - m_F + 1)(F + m_F), \quad E_{+1/2, F, m_F}^{(2)} = +\frac{a^2}{4g\beta B}(F + m_F + 1)(F - m_F),$$

откуда изменение энергии ЭПР-перехода:

$$\Delta E^{(2)} = \frac{a^2}{2g\beta B}(F^2 + F - m_F^2) \sim \frac{a^2}{B}.$$

Для нескольких групп эквивалентных ядер поправки складываются независимо:

$$\Delta E^{(2)} = \sum_i \frac{a_i^2}{2g\beta B}(F_i^2 + F_i - m_{F_i}^2),$$

поэтому на практике спектр строят по шагам: расщепляют на первом ядре, учитывают $\Delta E^{(2)}$, затем расщепляют на втором и снова учитывают поправку.

Поправка зависит от m_F^2 , поэтому линии с разным $|m_F|$ сдвигаются по-разному, и эквидистантность спектра нарушается. Для $F = I = 1/2$ обе линии сдвигаются одинаково, поэтому спектр не меняется. Для $I = 1$ центральная линия сдвигается вдвое сильнее крайних (рис. 10.6).

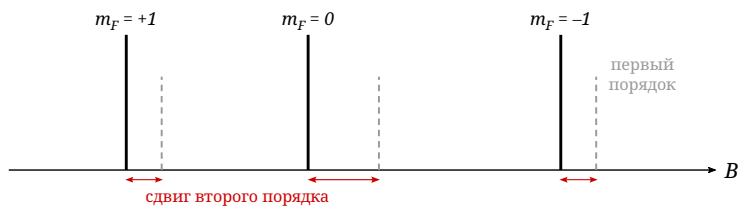


Рис. 10.6. Второй порядок теории возмущений для $I = 1$: линии перестают быть эквидистантными, весь мультиплет смещается в сторону слабых полей. Серым пунктиром показано положение линий в первом порядке. Разная высота линий выбрана только для наглядности и интенсивностей не отражает.

Спектр ЭПР записывают развёрткой по полю при фиксированной частоте, поэтому поправку нужно пересчитать в сдвиг линии по полю. Условие резонанса с учётом второго порядка

$$g\beta B + am_F + \frac{a^2(F^2 + F - m_F^2)}{2g\beta B} = h\nu$$

содержит B и в первом слагаемом, и в знаменателе поправки второго порядка, то есть является квадратным уравнением относительно B . Решая его и раскладывая корень по малому параметру (поправка мала, поскольку $a \ll g\beta B$), получаем

$$B = \frac{h\nu - am_F}{g\beta} - \frac{a^2(F^2 + F - m_F^2)}{2g\beta h\nu}.$$

Практически это означает простое правило: в знаменателе поправки $g\beta B$ можно сразу заменить на $h\nu$, а затем перейти к полю делением на $g\beta$. Поправка к энергии положительна, поэтому по полю все линии сдвигаются в сторону слабых полей, причём тем сильнее, чем меньше $|m_F|$.

7. Природа контактного взаимодействия в органических радикалах

Для атома водорода или винильного радикала наличие СТВ неудивительно. Величина СТВ при этом может существенно отклоняться от 508 Гс из-за делокализации неспаренного электрона по молекуле:

$$\frac{a_i}{g\beta} = 508 \cdot \rho_i,$$

где ρ_i — спиновая плотность на i -й атомной орбитали.

Опыт показывает, что СТВ есть и в радикале типа $\cdot\text{CH}_3$, в котором плоскость, где расположены атомы водорода, является узловой для орбитали неспаренного электрона, а $I(^{12}\text{C}) = 0$. Разберёмся, откуда оно берётся. В действительности молекула содержит много электронов, спины которых связаны друг с другом, и в общем случае нельзя говорить, что на определённой молекулярной орбитали находится ровно один неспаренный электрон. Точный гамильтониан СТВ имеет вид:

$$\hat{H}_F = \frac{2}{3}\mu_0 g \beta g_N \beta_N \sum_k \delta(r_k - r_N) \vec{S}_k \vec{I},$$

где суммируются все электроны, а константу СТВ усредняют по полным многоэлектронным волновым функциям:

$$a = \frac{2}{3}\mu_0 g \beta g_N \beta_N \rho(r_N), \quad \rho(r_N) = \int \psi^* \sum_k 2S_{zk} \delta(r_k - r_N) \psi d\tau,$$

где $\rho(r_N)$ — плотность неспаренного электрона на ядре. Величина $\rho(r_N)$ показывает разность между средним числом электронов на ядре, которые имеют спин α , и числом электронов со спином β : δ -функция обеспечивает нахождение электрона на ядре, а множитель $2S_{zk}$ вносит коэффициент ± 1 в зависимости от проекции спина. Если на ядре избыток электронов со спином β , то $\rho(r_N) < 0$ и $a < 0$.

Величины $\rho(r_N)$ и обычная хюккелевская спиновая плотность ρ_H являются разными характеристиками: $\rho(r_N)$ является плотностью вероятности (электрон на $\text{\AA}^3$) обнаружить электрон в точке пространства, а ρ_H равна доле неспаренного электрона в атоме на какой-либо орбитали.

Косвенное взаимодействие С–Н, $a_\alpha = -23$ Гс

Нарисуем фрагмент С–Н. Для него есть два варианта взаимного расположения электронных спинов. Из-за обменного взаимодействия между электронами эти две конфигурации неэквивалентны по энергии. Симметричная спиновая функция (триплет) соответствует антисимметричной орбитальной, в которой электроны далеко друг от друга, что даёт выигрыш в энергии — это правило Гунда. Ниже по энергии оказывается конфигурация, где электроны углерода в триплетном состоянии. В итоге на атоме водорода появляется $\rho(r_N) < 0$, а значит, и $a < 0$ (рис. 10.7).

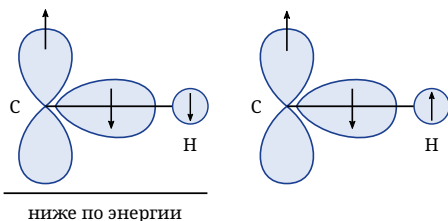


Рис. 10.7. Спиновая поляризация связи С–Н. Ниже по энергии конфигурация, в которой электроны углерода находятся в триплетном состоянии, поэтому на атоме водорода появляется $\rho(r_N) < 0$ и $a < 0$.

Знак константы обычный спектр ЭПР не показывает, поскольку положения линий зависят только от $|a|$, спектры с a и $-a$ неразличимы. Знак устанавливают из теории

или из экспериментов двойного резонанса, где ядерные переходы видны отдельно. Эксперимент показывает, что $a_\alpha = -23,04$ Гс для метильного радикала. Его «палочный» спектр ЭПР — четыре линии с интенсивностями 1 : 3 : 3 : 1 и расстоянием 23 Гс между соседними.

В ароматических радикалах неспаренный электрон делокализован, поэтому спиновая плотность на $2p_z$ орбитали углерода значительно меньше единицы. Степень поляризации σ -электронов связи С–Н пропорциональна спиновой плотности на атоме углерода:

$$a_H = Q\rho_C^\pi,$$

где Q — константа Мак-Коннелла, примерно $-22,5$ Гс. Соотношение эмпирическое и носит название соотношения Мак-Коннелла.

Сверхсопряжение, a_β

СТВ наблюдается экспериментально и для β -протонов, например в радикале $\bullet\text{CH}_2 - \text{CH}_3$, где α и β — первый и второй атомы углерода, считая от места локализации неспаренного электрона. Механизм здесь другой — это сверхсопряжение. Качественно его проще всего продемонстрировать для циклогексациенильного радикала (бензол + $\text{H}^\bullet$). В нём из $1s$ -орбиталей двух атомов водорода можно составить две комбинации, симметричную и антисимметричную относительно отражения в плоскости (рис. 10.8):

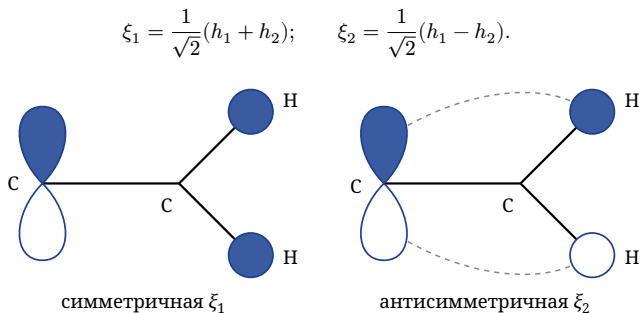


Рис. 10.8. Симметричная и антисимметричная комбинации $1s$ -орбиталей β -протонов. Антисимметричная сильно перекрывается с нечётной π -орбиталью — это и есть сверхсопряжение.

В антисимметричной орбитали водорода сильно перекрываются с нечётной π -орбиталью. Происходит сверхсопряжение (гиперконъюгация), что приводит к ненулевой спиновой плотности на атомах водорода и, как следствие, к СТВ.

Опыт показывает, что $a_\beta = 27$ Гс для этильного радикала. Величина a_β определяется перекрыванием, а значит, зависит ещё и от двугранного угла θ между связью С–Н и осью p_z -орбитали: она пропорциональна $\cos^2 \theta$. В этильном радикале метильная группа свободно вращается, и $\cos^2 \theta$ усредняется до $1/2$. В циклогексациенильном радикале группа CH_2 закреплена, обе её связи С–Н почти перпендикулярны плоскости

кольца, $\cos^2 \theta \approx 1$, и константа вырастает до 47,71 Гс. Остальные три константы этого радикала (8,99, 2,65 и 13,04 Гс) принадлежат α -протонам кольца и следуют соотношению Мак-Коннелла.

► Спектр ЭПР этильного радикала

У этильного радикала $\bullet\text{CH}_2 - \text{CH}_3$ две группы эквивалентных протонов: два α -протона с $a_\alpha \approx 22$ Гс и три β -протона с $a_\beta \approx 27$ Гс. Рассмотрим на этом примере достаточно удобный способ построения ЭПР-спектров, основанный на расчёте координат линий.

Согласно выражению для $\Delta E(m_I)$ положение линии относительно центра спектра равно сумме вкладов от групп ядер. Каждой группе отвечает свой массив сдвигов и весов: для n эквивалентных ядер со спином $1/2$ суммарная проекция M пробегает значения от $-n/2$ до $n/2$ с шагом 1, сдвиг равен aM , а вес — биномиальный коэффициент. Для этильного радикала:

группа	сдвиги aM , Гс	веса
$\alpha, n = 2$	-22; 0; +22	1 : 2 : 1
$\beta, n = 3$	-40,5; -13,5; +13,5; +40,5	1 : 3 : 3 : 1

Координаты всех линий — это попарные суммы двух массивов, а интенсивности — произведения весов:

$$x_{kl} = a_\alpha M_\alpha^{(k)} + a_\beta M_\beta^{(l)}; \quad I_{kl} = w_k \cdot w_l.$$

Для двух групп ядер складывать удобно таблицей. Строки являются сдвигами α -группы, столбцы — β -группы. Групп может быть и больше, тогда их включают по одной: полученный список координат и интенсивностей играет роль строк следующей таблицы, а столбцами становятся сдвиги очередной группы.

	-40,5 (1)	-13,5 (3)	+13,5 (3)	+40,5 (1)
+22 (1)	-18,5	+8,5	+35,5	+62,5
0 (2)	-40,5	-13,5	+13,5	+40,5
-22 (1)	-62,5	-35,5	-8,5	+18,5

Отсортировав, получаем 12 линий:

x , Гс	-62,5	-40,5	-35,5	-18,5	-13,5	-8,5	+8,5	+13,5	+18,5	+35,5	+40,5	+62,5
I	1	2	3	1	6	3	3	6	1	3	2	1

Сумма интенсивностей равна $32 = 2^5$ — по числу спиновых состояний пяти протонов. Линий ровно $(2 + 1)(3 + 1) = 12$, как и даёт общее правило, но расстояния между ними чередуются: a_α и a_β близки, однако не равны, поэтому мультиплеты двух групп вкла-

дываются друг в друга неравномерно (рис. 10.9). Если бы константы совпали, спектр свёлся бы к шести эквидистантным линиям вместо двенадцати.



Рис. 10.9. Спектр ЭПР этильного радикала, построенный по рассчитанным координатам: сверху линии с интенсивностями из таблицы, снизу тот же спектр в виде производной поглощения, как его записывает спектрометр.

Нижняя кривая на рисунке — это реальный вид ЭПР-спектра. Постоянное поле медленно разворачивают, а сверху накладывают небольшую модуляцию поля с частотой порядка 100 кГц и детектируют сигнал на этой частоте. Синхронное детектирование убирает шум и дрейф, но регистрируется при этом не само поглощение, а его производная по полю. Поэтому ширину линии ЭПР задают расстоянием между экстремумами производной, а интенсивность, пропорциональную числу спинов в образце, получают двойным интегрированием.

8. Что даёт спектр ЭПР в жидкости

Спектр радикала в жидкости описывается тремя наборами величин, и каждый несёт свою информацию.

1) Положение центра спектра задаёт g -фактор. У органических радикалов он близок к значению для свободного электрона $g_e = 2,0023$, а заметные отклонения говорят о вкладе спин-орбитального взаимодействия, то есть о тяжёлых атомах в радикале или о неспаренном электроном на гетероатоме.

2) Константы СТВ и числа эквивалентных ядер дают информацию о локализации неспаренного электрона. По соотношению Мак-Коннелла из a_H восстанавливается спиновая плотность на соседнем атоме углерода, а по числу линий в каждой группе можно определить количество ядер.

3) Ширины линий отражают движение. Анизотропные части g -тензора и тензора СТВ усредняются вращением молекулы, и то, насколько полно они усреднены, зависит от вязкости среды и размера частицы. Неполное усреднение и химический обмен разбираются в лекции 11.

Лекция 11. Обмен в магнитном резонансе

1. Движение магнитного момента. Классическое описание

А. Ларморовская прецессия спина в постоянном магнитном поле

Из классической физики известно, что в постоянном магнитном поле на магнитный момент действует момент силы $\vec{M} = [\vec{\mu} \times \vec{B}]$. С другой стороны, по определению момент силы равен $\vec{M} = d\vec{L}/dt$, тогда

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = [\vec{\mu} \times \vec{B}].$$

Кроме того, $\vec{\mu} = \gamma \vec{L}$, как было отмечено в прошлой лекции. В итоге получаем классическое уравнение движения магнитного момента в поле:

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma [\vec{\mu} \times \vec{B}].$$

Выбираем систему координат так, чтобы $\vec{B} = (0, 0, B_0)$, обозначаем $\omega_0 = \gamma B_0$. Получаем:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\mu_x}{dt} = \omega_0 \mu_y \\ \frac{d\mu_y}{dt} = -\omega_0 \mu_x \\ \frac{d\mu_z}{dt} = 0 \end{array} \right\} \rightarrow \frac{d}{dt}(\mu_x + i\mu_y) = -i\omega_0(\mu_x + i\mu_y),$$

тогда

$$\mu_x + i\mu_y = (\mu_x^0 + i\mu_y^0) \exp(-i\omega_0 t) = (\mu_x^0 + i\mu_y^0)(\cos \omega_0 t - i \sin \omega_0 t).$$

Отделяя действительную и мнимую часть, получаем решение:

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_x = \mu_x^0 \cos \omega_0 t + \mu_y^0 \sin \omega_0 t \\ \mu_y = -\mu_x^0 \sin \omega_0 t + \mu_y^0 \cos \omega_0 t \\ \mu_z = \mu_z^0 \end{array} \right.$$

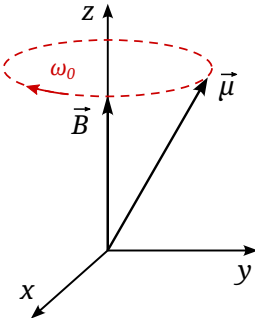


Рис. 11.1. Ларморовская прецессия магнитного момента $\vec{\mu}$ вокруг направления постоянного магнитного поля $\vec{B}$.

Вектор $\vec{\mu}$ прецессирует вокруг оси z (направления внешнего магнитного поля) с частотой ω_0 (рис. 11.1). Это называется ларморовской прецессией. Если помимо $\vec{B}$ приложить к системе ещё одно магнитное поле, например $\vec{B}_1(t)$, то $\vec{\mu}$ будет прецессировать вокруг суммарного поля $\vec{B} + \vec{B}_1(t)$. Если приложить $\vec{B}_1(t)$ только на некоторое время, то можно повернуть $\vec{\mu}$ на определённый угол.

Б. Релаксация

► От одного момента к ансамблю

До сих пор речь шла об одном магнитном моменте $\vec{\mu}$. Наблюдаемая величина — сумма моментов всех спинов образца в единице объёма, намагниченность $\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i / V$. Уравнение движения линейно по $\vec{\mu}$, а поле для всех спинов одно и то же, поэтому суммирование даёт для $\vec{M}$ ровно то же уравнение $d\vec{M}/dt = \gamma[\vec{M} \times \vec{B}]$, и ларморовская прецессия переносится на ансамбль без изменений.

Различие появляется там, где начинается релаксация. Отдельный момент прецессирует неограниченно долго и к равновесию не приходит. У него нет ни равновесного значения, ни времени возврата к нему. У ансамбля же есть и то, и другое — равновесная намагниченность M_0 задаётся бoльцмановской заселённостью уровней, поперечные компоненты исчезают из-за расфазировки моментов друг относительно друга, а продольная восстанавливается за счёт обмена энергией с решёткой. Поэтому и релаксация, и уравнения Блоха записываются для $\vec{M}$, а не для $\vec{\mu}$.

В состоянии равновесия $\vec{M}$ в магнитном поле имеет только M_z компоненту, как было ранее показано на статистической физике (закон Кюри). Обозначим $M_z^{\text{eq}} = M_0$. Если каким-либо воздействием вывести систему из равновесия, например с помощью переменного магнитного поля $B_1(t)$, то за какое-то определённое время система должна к нему вернуться. Для величины макроскопической намагниченности образца в магнитном резонансе таких времён оказывается два: T_1 и T_2 . Первое отвечает за скорость релаксации z -компоненты к M_0 . Второе — за релаксацию x и y компонент M_x, M_y к нулю:

T_1 — продольное, спин-решёточное время релаксации; определяет насыщение;

T_2 — поперечное, фазовое, спин-спиновое время релаксации; определяет ширину линии в спектре ЭПР/ЯМР.

► Динамика спина во вращающейся системе координат

Уравнения Блоха, к которым мы сейчас перейдём, записаны во вращающейся системе координат. Покажем, откуда она берётся и почему в ней появляется разность частот $\omega_0 - \omega$.

Начнём с некоторого вектора $\vec{B}$, вращающегося вместе с системой координат. Его длина при этом постоянна, изменяется лишь направление для неподвижного наблюдателя. Пусть система вращается с угловой скоростью $\vec{\omega}$, а угол между $\vec{B}$ и осью

вращения равен α . За время Δt система поворачивается на угол $\phi = \omega \Delta t$, и конец вектора проходит дугу окружности радиуса $B \sin \alpha$ (рис. 11.2):

$$\Delta B = \omega \Delta t B \sin \alpha.$$

Направлено приращение перпендикулярно как к оси вращения, так и к самому вектору. И величина, и направление в точности отвечают векторному произведению, поэтому динамика описывается уравнением:

$$\frac{d\vec{B}}{dt} = [\vec{\omega} \times \vec{B}].$$

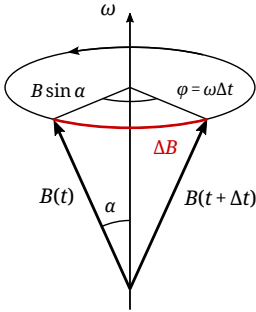


Рис. 11.2. Вектор $\vec{B}$, жёстко связанный с системой координат, вращающейся с угловой скоростью $\vec{\omega}$. Конец вектора описывает окружность радиуса $B \sin \alpha$.

Возьмём теперь произвольный вектор $\vec{A}$, который меняется во вращающейся системе координат. Разложим его по ортам этой системы, $\vec{A} = \sum_i A_i \vec{e}_i$, и продифференцируем по времени в лабораторной системе. Там меняются и компоненты, и сами орты:

$$\left(\frac{d\vec{A}}{dt} \right)_{\text{LAB}} = \sum_i \frac{dA_i}{dt} \vec{e}_i + \sum_i A_i \frac{d\vec{e}_i}{dt}.$$

Первая сумма — это изменение $\vec{A}$ глазами наблюдателя во вращающейся системе: для него орты неподвижны, и меняются только компоненты. Каждый орт жёстко связан с вращающейся системой, поэтому к нему применимо полученное выше равенство, $d\vec{e}_i/dt = [\vec{\omega} \times \vec{e}_i]$, и вторая сумма равна $\sum_i A_i [\vec{\omega} \times \vec{e}_i] = [\vec{\omega} \times \vec{A}]$. В итоге

$$\left(\frac{d\vec{A}}{dt} \right)_{\text{LAB}} = \left(\frac{d\vec{A}}{dt} \right)_{\text{ROT}} + [\vec{\omega} \times \vec{A}].$$

Применим это к намагниченности. В лабораторной системе $(d\vec{M}/dt)_{\text{LAB}} = \gamma [\vec{M} \times \vec{B}]$, поэтому получаем:

$$\left(\frac{d\vec{M}}{dt} \right)_{\text{ROT}} = \gamma [\vec{M} \times \vec{B}] - [\vec{\omega} \times \vec{M}] = \gamma \left[\vec{M} \times \left(\vec{B} + \frac{\vec{\omega}}{\gamma} \right) \right].$$

Уравнение сохранило прежний вид, но вместо настоящего поля в нём теперь стоит эффективное:

$$\vec{B}_{\text{EFF}} = \vec{B} + \frac{\vec{\omega}}{\gamma}.$$

Выберем вращение вокруг оси z в ту же сторону, куда прецессирует намагниченность, $\vec{\omega} = (0, 0, -\omega)$, и обозначим оси новой системы координат $\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}$. Постоянное поле $\vec{B}_0$ даёт продольную составляющую $B_0 - \omega/\gamma$, то есть $(\omega_0 - \omega)/\gamma$. В резонансе она обращается в ноль, и сильное зеемановское поле эффективно исчезает. Линейно поляризованное поле $\vec{B}_1(t) = (2B_1 \cos \omega t, 0, 0)$ раскладывается на две компоненты, вращающиеся навстречу друг другу с частотами $\pm\omega$: одна из них в новой системе стоит на месте вдоль оси $\tilde{x}$, вторая вращается с частотой 2ω и в среднем ничего не даёт. Итого получается:

$$\gamma \vec{B}_{\text{EFF}} = (\omega_1, 0, \omega_0 - \omega).$$

Расписав $d\vec{M}/dt = \gamma [\vec{M} \times \vec{B}_{\text{EFF}}]$ по компонентам и добавив феноменологические члены релаксации, получаем приведённые ниже уравнения Блоха. Главное следствие: на резонансе от эффективного поля остаётся только B_1 , и намагниченность поворачивается вокруг оси $\tilde{x}$ на угол $\phi = \omega_1 t$. На этом основаны все импульсные методы магнитного резонанса.

► Сдвиг Блоха—Зигерта

Строго говоря, встречная компонента поля даёт не совсем ноль. Она вращается с частотой 2ω , и в среднем сокращается только её вклад первого порядка. Во втором порядке остаётся малая поправка к резонансной частоте — сдвиг Блоха—Зигерта:

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_0} \approx \left(\frac{\omega_1}{2\omega_0} \right)^2.$$

В обычных условиях магнитного резонанса $\omega_1 \ll \omega_0$, поэтому сдвиг много меньше ширины линии и им пренебрегают. Заметным он становится только в очень сильных переменных полях B_1 .

В. Уравнения Блоха

Классическое описание динамики намагниченности системы в магнитном поле $\vec{B}_0$ и $\vec{B}_1$, направленных по оси z и x соответственно, было предложено Блохом путём записи системы уравнений $d\vec{M}/dt = \gamma [\vec{M} \times \vec{B}]$ во вращающейся системе координат. Уравнения получили название уравнений Блоха:

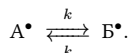
$$\begin{cases} \frac{dM_x}{dt} = (\omega_0 - \omega)M_y - \frac{M_x}{T_2}; \\ \frac{dM_y}{dt} = -(\omega_0 - \omega)M_x + \omega_1 M_z - \frac{M_y}{T_2}; \\ \frac{dM_z}{dt} = -\omega_1 M_y - \frac{M_z - M_0}{T_1}; \end{cases}$$

где $\omega_0 = \gamma B_0$, $\omega_1 = \gamma B_1$, $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$, B_1 — амплитуда той вращающейся компоненты поля $\vec{B}_1(t) = (2B_1 \cos \omega t, 0, 0)$, которая во вращающейся системе координат неподвижна и направлена вдоль оси $\tilde{x}$. Поле B_1 лежит вдоль $\tilde{x}$, поэтому ω_1 входит только во второе и третье уравнения.

Релаксация в уравнениях Блоха считается экспоненциальной. M_x, M_y релаксируют с характеристическим временем T_2 к нулю. M_z релаксирует с характеристическим временем T_1 к M_z^0 . В уравнение $d\vec{M}/dt = \gamma[\vec{M} \times \vec{B}]$ релаксация была добавлена феноменологически.

2. Проявление обмена в спектрах ЭПР

Рассмотрим ситуацию, когда некий радикал может претерпевать обратимую химическую трансформацию с константой скорости k :



Пусть радикалы $A^\bullet$ и $B^\bullet$ имеют разный спектр ЭПР, для простоты состоящий из одной линии. Например, у них немного разный g -фактор. Обозначим $\Delta = |\omega_A - \omega_B|$ расстояние между линиями. Такие линии А и Б называют обменивающимися линиями (рис. 11.3).

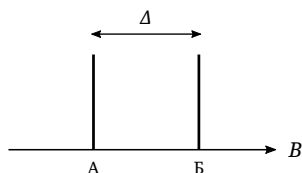


Рис. 11.3. Две обменивающиеся линии А и Б на расстоянии Δ друг от друга.

Посмотрим, какие трансформации будут происходить со спектром ЭПР при увеличении константы скорости k .

1) $k \rightarrow 0$, бесконечно медленный обмен, $k \ll \Delta$.

Обе формы радикала существуют в растворе. Спектр ЭПР — суперпозиция спектров $A^\bullet$ и $B^\bullet$ (рис. 11.4, а). При постепенном росте k линии начнут уширяться и проседать по интенсивности (при неизменном интеграле). Это связано с тем, что медленная химическая реакция эффективно проявляется как дополнительная T_2 релаксация:

$$\frac{1}{T_{2A}} = \frac{1}{T_{2A}^0} + \frac{1}{\tau_A}, \quad \frac{1}{T_{2B}} = \frac{1}{T_{2B}^0} + \frac{1}{\tau_B},$$

где τ_A, τ_B — время жизни форм $A^\bullet$ и $B^\bullet$, T_{2A}^0, T_{2B}^0 — время T_2 релаксации форм $A^\bullet$ и $B^\bullet$ в отсутствие обмена.

2) $k \sim \Delta$, средний обмен.

Когда константа скорости сравняется с расстоянием между обменивающимися линиями, то эти линии настолько уширятся и упадут в интенсивности, что могут быть неотличимы от шума (рис. 11.4, б).

3) $k \gg \Delta$, бесконечно быстрый обмен.

Трансформация спектра в этом случае происходит настолько быстро, что неспаренный электрон «видит» некую среднюю картину между формами $A^\bullet$ и $B^\bullet$. За время $1/\Delta$ перескок повторяется много раз, поэтому усреднение оказывается полным.

В спектре начинает появляться одна обменно-суженная линия между линиями форм А* и Б* в отсутствие обмена с положением:

$$\bar{\omega} = \rho_A \omega_A + \rho_B \omega_B.$$

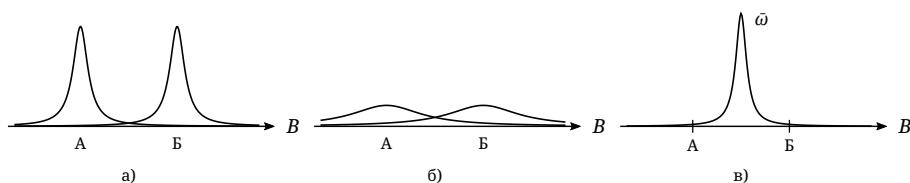


Рис. 11.4. Трансформация спектра ЭПР при увеличении константы скорости k :

- а) медленный обмен, $k \ll \Delta$ — суперпозиция спектров обеих форм; б) средний обмен, $k \sim \Delta$ — линии уширены настолько, что неотличимы от шума; в) быстрый обмен, $k \gg \Delta$ — одна обменно-суженная линия в положении $\bar{\omega}$.

Ширина линии в этом случае равна:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\rho_A}{T_{2A}^0} + \frac{\rho_B}{T_{2B}^0} + \rho_A \rho_B (\omega_A - \omega_B)^2 \tau, \quad \tau = \frac{\tau_A \tau_B}{\tau_A + \tau_B},$$

где ρ_A , ρ_B — относительные интенсивности линий форм А* и Б*, τ — приведённое время обмена.

Полное теоретическое описание эффектов обмена и вывод приведённых формул возможны путём использования модифицированных уравнений Блоха, в которые включены кинетические уравнения, описывающие протекание химической реакции с радикалом.

А. Конкретный пример

Рассмотрим анион-радикал с двумя нитрогруппами (рис. 11.5), в котором обратимый выход одной группы из плоскости кольца меняет местами константы СТВ на двух ядрах азота, так что обе формы дают одинаковый спектр, но с разными проекциями ядерных спинов.

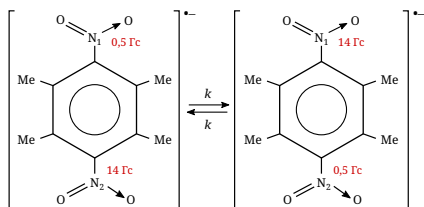


Рис. 11.5. Выход из плоскости бензольного кольца одной $-\text{NO}_2$ группы в анион-радикале изменяет константу СТВ с 14 Гс до 0,5 Гс.

1) $k \ll a$, медленный обмен.

Удобно нарисовать спектры ЭПР обеих форм радикала друг под другом для последующего анализа и поиска обменивающихся линий. В анион-радикале есть одно ядро азота с $a_1 = 14$ Гс, другое с $a_2 = 0,5$ Гс, $I(^{14}\text{N}) = 1$ (рис. 11.6).

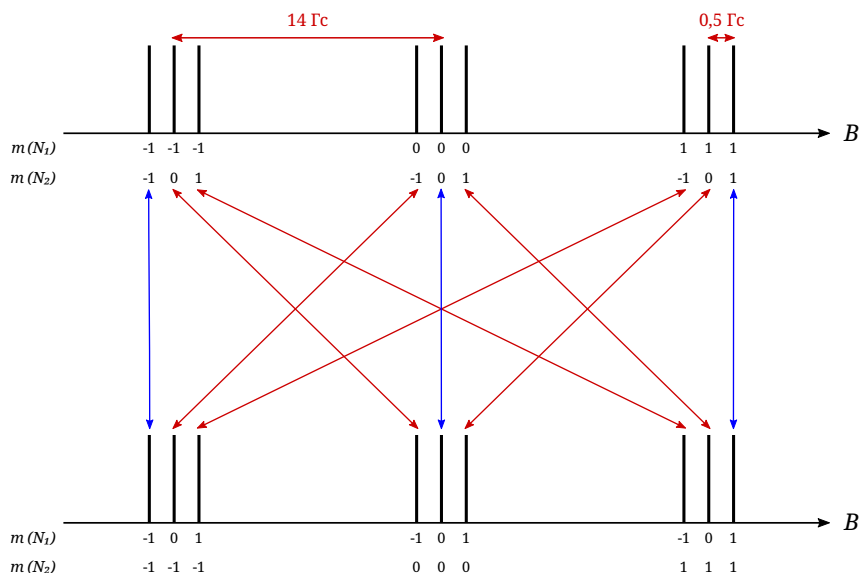


Рис. 11.6. Спектры ЭПР двух форм анион-радикала друг под другом. Красными стрелками соединены обменивающиеся линии — те, которые при сохранении проекций ядерных спинов N_1 и N_2 меняют своё положение.

В данном случае спектры двух форм одинаковые, но у разных линий разные проекции ядерных спинов N_1 и N_2 . В процессе протекания химической реакции ядерные спины не изменяются, а также не изменяется ось квантования электронного спина (случай адиабатического обмена). Поэтому, сохраняя проекции ядерного спина N_1 и N_2 , ищем в спектрах обменивающиеся линии, то есть те линии, которые изменяют своё положение. Константа k сравнивается с $|\omega_A - \omega_B|$. В случае медленного обмена обменивающиеся линии начнут уширяться и уменьшаться в интенсивности, сохраняя интеграл.

На рис. 11.7, а приведена относительная интегральная интенсивность линий, которая определяется суммой двух спектров ЭПР для двух форм анион-радикала.

2) Далее в среднем обмене обменивающиеся линии уширятся настолько, что их перестанет быть видно на фоне шума (рис. 11.7, б).

3) В быстром обмене между каждой парой обменивающихся линий начинают появляться обменно-суженные линии. При этом задачу проще решить путём усреднения СТВ по обеим формам радикала. В нашем случае становится два эквивалентных азота с константой СТВ:

$$\bar{a} = \frac{14 + 0,5}{2} = 7,25 \text{ Гс},$$

тогда спектр ЭПР состоит из пяти линий (рис. 11.7, в).

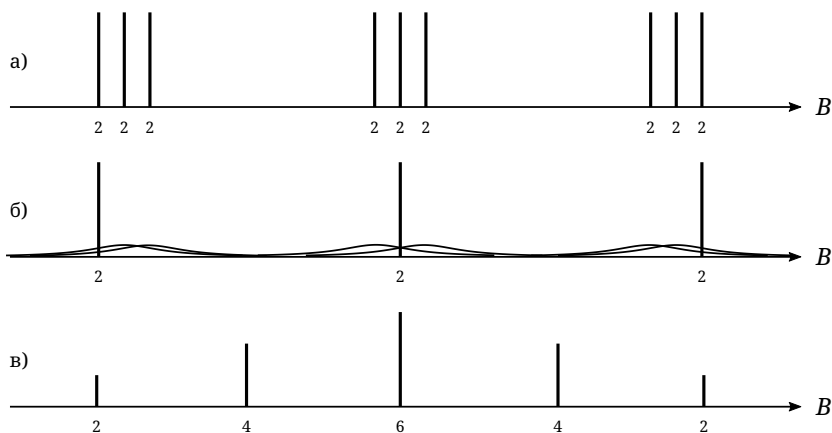


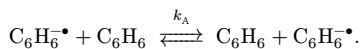
Рис. 11.7. Суммарный спектр анион-радикала:

а) медленный обмен — в спектре девять линий одинаковой интегральной интенсивности; б) средний обмен — видны только три необменивающиеся линии; в) быстрый обмен — два эквивалентных азота дают пять линий 2 : 4 : 6 : 4 : 2.

Далее нужно нормировать суммарную интенсивность построенного спектра на суммарную интенсивность в случае медленного обмена. В ходе увеличения скорости обмена новых радикалов в образце не образуется. Происходит только перераспределение интегральной интенсивности.

Б. Обмен по многим положениям

Отдельного внимания заслуживает случай межмолекулярной реакции, когда неспаренный электрон попадает каждый раз в полностью новое окружение ядерных спинов. Эта ситуация носит название обмена по многим положениям.



Например, химическая генерация анион-радикала бензола в растворе чистого бензола. Скорость реакции межмолекулярного обмена обычно определяется диффузионной константой скорости. В такой реакции неспаренный электрон каждый раз попадает в новую молекулу бензола, в которой все проекции ядерного спина новые и случайные, то есть все линии являются обменивающимися, ни одна проекция ядерного спина не сохраняется. Поэтому при росте k уширяются сразу все семь линий, а в быстром обмене от них остаётся одна обменно-суженная линия в центре тяжести спектра (рис. 11.8). Ни одна из семи линий не остаётся необменивающейся, поэтому в среднем обмене спектр пропадает целиком. Этим случай отличается от рассмотренного выше примера с двумя нитрогруппами, где три линии сохраняли своё положение и были видны при любой скорости обмена. Интегральная интенсивность сохраняется, меняется только число линий, от семи в медленном обмене до одной в быстром.

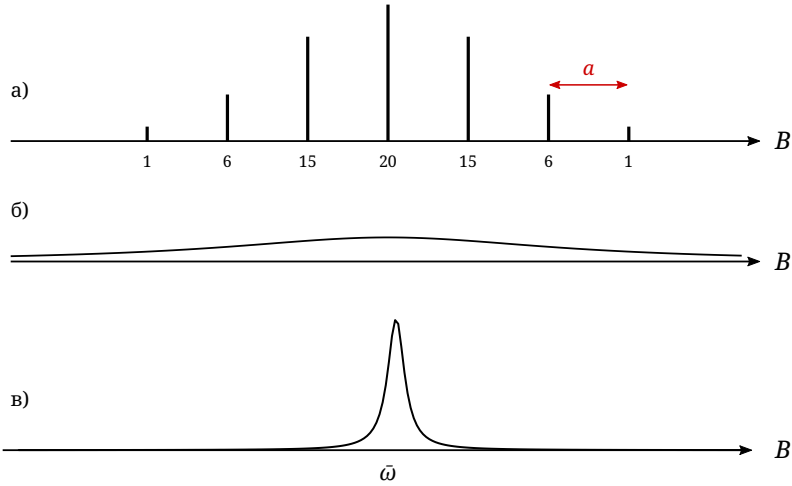


Рис. 11.8. Трансформация спектра ЭПР анион-радикала бензола при увеличении k : а) медленный обмен, $k_A \ll a$ — семь линий для шести эквивалентных α -протонов с константой $a = 1/6 \cdot 23$ Гс; б) средний обмен, $k \sim a$ — все линии уширились и уменьшились в интенсивности, спектр ЭПР может пропасть; в) быстрый обмен, $k \gg a$ — в центре тяжести спектра $\bar{\omega} = \sum_i \rho_i \omega_i$ появилась одна обменно-суженная линия.

3. Анизотропия $\hat{g}$ -тензора

А. Спин-гамильтониан и резонансные энергии

Для ЭПР в твёрдом теле постулируем гамильтониан вида:

$$\hat{H} = \beta \vec{B} \hat{g} \vec{S}, \quad (3)$$

где $\hat{g}$ — симметричный тензор второго ранга:

$$\hat{g} = \begin{pmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{pmatrix}.$$

Причина замены изотропного g -фактора на анизотропный $\hat{g}$ -тензор при переходе от жидкости к твёрдому телу заключается во влиянии орбитального момента ($g_L \beta \vec{B} \vec{L}$) во втором порядке теории возмущений. Рассмотрим, как находят резонансные энергии для этого гамильтониана.

В лабораторной системе координат $\vec{B} = (0, 0, B)$, тогда выражение (3) имеет вид:

$$\hat{H} = \beta(0, 0, B) \begin{pmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{S}_x \\ \hat{S}_y \\ \hat{S}_z \end{pmatrix} = \beta B (g_{zx} \hat{S}_x + g_{zy} \hat{S}_y + g_{zz} \hat{S}_z).$$

Введём эффективное поле $\vec{B}_{\text{EFF}} = B(g_{zx}, g_{zy}, g_{zz})/g_e$, тогда

$$\hat{H} = g_e \beta \vec{B}_{\text{EFF}} \vec{S}.$$

Получили обычный вид гамильтониана зеемановского взаимодействия, только спин квантуется не по $\vec{B}_0$, а по $\vec{B}_{\text{EFF}}$. В данном выражении g_e — это g -фактор свободного электрона. Всегда можно найти систему координат, в которой $\vec{B}_{\text{EFF}} = (0, 0, |\vec{B}_{\text{EFF}}|)$. В ней $E_{1,2} = \pm \frac{1}{2} g_e \beta |\vec{B}_{\text{EFF}}|$. Уровни энергии не зависят от системы координат, поэтому для рассматриваемого гамильтониана:

$$E_{1,2} = \pm \frac{1}{2} g_e \beta |\vec{B}_{\text{EFF}}| = \pm \frac{1}{2} \beta B \sqrt{g_{zx}^2 + g_{zy}^2 + g_{zz}^2}. \quad (4)$$

► Откуда берётся $\hat{g}$ -тензор

Полный гамильтониан парамагнитной частицы во внешнем поле содержит три слагаемых:

$$\hat{H} = g_e \beta \vec{B} \hat{S} + \beta \vec{B} \hat{L} + \lambda \hat{L} \hat{S},$$

где λ — константа спин-орбитального взаимодействия. Основное состояние $|0\rangle$ орбитально невырождено, поэтому $\langle 0 | \hat{L} | 0 \rangle = 0$ и в первом порядке теории возмущений остаётся только зеемановское слагаемое с изотропным g_e .

Анизотропия появляется во втором порядке. Два оставшихся слагаемых подмешивают к $|0\rangle$ возбуждённые состояния $|n\rangle$, давая поправку

$$\Delta E^{(2)} = - \sum_{n \neq 0} \frac{\left| \langle 0 | \beta \vec{B} \hat{L} + \lambda \hat{L} \hat{S} | n \rangle \right|^2}{E_n - E_0},$$

в которой есть перекрёстный член, линейный сразу по $\vec{B}$ и по $\hat{S}$:

$$-2\lambda \beta \sum_{ij} B_i \hat{S}_j \Lambda_{ij}, \quad \Lambda_{ij} = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | \hat{L}_i | n \rangle \langle n | \hat{L}_j | 0 \rangle}{E_n - E_0}.$$

Вместе с зеемановским слагаемым это и есть постулированный гамильтониан (3), у которого

$$g_{ij} = g_e \delta_{ij} - 2\lambda \Lambda_{ij}.$$

Тензор Λ собран из матричных элементов орбитального момента, поэтому его анизотропия задаётся симметрией окружения неспаренного электрона. В жидкости быстрое вращение молекулы усредняет $\hat{g}$ до трети его следа, и остаётся один изотропный g -фактор.

Б. Молекулярная и лабораторная система координат

$\hat{g}$ -тензор выбором системы координат можно привести к виду

$$\hat{g} = \begin{pmatrix} g'_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & g'_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & g'_{zz} \end{pmatrix}.$$

Недиагональные элементы при этом обращаются в ноль.

Такая система координат называется молекулярной (собственной) СК, а $g'_{xx}, g'_{yy}, g'_{zz}$ называются главными значениями $\hat{g}$ -тензора.

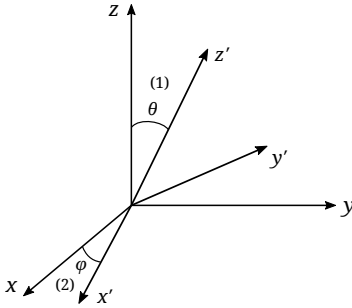


Рис. 11.9. Два поворота, связывающие лабораторную систему координат с молекулярной: вокруг оси z на угол ϕ и вокруг новой оси y' на угол θ .

Эти системы координат связаны тремя поворотами (рис. 11.9). Если не интересует форма линии и интенсивность, то достаточно двух:

- 1) Поворот вокруг оси z на угол ϕ ;
- 2) Поворот вокруг новой оси y' на угол θ ;
- 3*) Поворот вокруг z на угол ζ .

Связь компонентов $\hat{g}$ -тензора в лабораторной системе координат с главными значениями определяется через эти последовательные повороты:

$$\hat{g}^{\text{лск}} = \hat{R}^T \hat{g}^{\text{мск}} \hat{R},$$

где

$$\hat{R} = R(\theta)R(\phi) = \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & -\sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta \cos \phi & \cos \theta \sin \phi & -\sin \theta \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ \sin \theta \cos \phi & \sin \theta \sin \phi & \cos \theta \end{pmatrix}.$$

Тогда компоненты $g_{xx}^{\text{лск}}, g_{zy}^{\text{лск}}, g_{zz}^{\text{лск}}$ из формулы (4) имеют вид

$$g_{xx}^{\text{лск}} = (g_{xx}^{\text{мск}} \cos^2 \phi + g_{yy}^{\text{мск}} \sin^2 \phi - g_{zz}^{\text{мск}}) \sin \theta \cos \theta,$$

$$g_{zy}^{\text{лск}} = (g_{yy}^{\text{мск}} - g_{xx}^{\text{мск}}) \sin \theta \sin \phi \cos \phi,$$

$$g_{zz}^{\text{лск}} = g_{xx}^{\text{мск}} \sin^2 \theta \cos^2 \phi + g_{yy}^{\text{мск}} \sin^2 \theta \sin^2 \phi + g_{zz}^{\text{мск}} \cos^2 \theta.$$

Если $g_{xx}^{\text{мск}} \approx g_{yy}^{\text{мск}} \approx g_{zz}^{\text{мск}}$ (приблизительно изотропный g -фактор), то $g_{zy}^{\text{лск}} \approx g_{zx}^{\text{лск}} \approx 0$, то есть $\hat{H} \approx g_{zz} \beta B \hat{S}_z$ и спин квантуется по направлению внешнего магнитного поля.

► Почему двух углов достаточно

Общее положение двух систем координат друг относительно друга задаётся тремя углами Эйлера, и третий поворот здесь — поворот вокруг конечной оси z , то есть вокруг самого магнитного поля. Резонансная энергия (4) зависит только от третьей строки $\hat{g}$ -тензора: от того, куда смотрит $\vec{B}_0$ в молекулярной системе координат, а направление задаётся двумя углами.

Проверяется это напрямую. Поворот на ζ вокруг оси z оставляет g_{zz} на месте, а пару (g_{zx}, g_{zy}) просто поворачивает на тот же угол, поэтому $g_{zx}^2 + g_{zy}^2$ не меняется. Вместе с ним не меняется и всё подкоренное выражение, приведённое в (4). Положение линии от ζ не зависит. Он входит только в вероятность перехода, то есть в интенсивность и форму линии.

4. Резонансные поля и форма линии

Из выражения для энергии (4), считая, что $\Delta E = h\nu$, получаем резонансное поле:

$$B(\theta, \phi) = \frac{h\nu}{\beta} \left(\sqrt{(g_{xx}^{\text{мск}})^2 \sin^2 \theta \cos^2 \phi + (g_{yy}^{\text{мск}})^2 \sin^2 \theta \sin^2 \phi + (g_{zz}^{\text{мск}})^2 \cos^2 \theta} \right)^{-1}. \quad (5)$$

В порошковом образце форма линии ЭПР $F(B)$ определяется усреднением по всем ориентациям:

$$F(B) = \frac{1}{4\pi} \iint \sin \theta d\theta d\phi f(B - B(\theta, \phi)),$$

где f — форма линии для конкретной ориентации монокристалла (лоренцева, гауссова). Рассмотрим примеры спектров ЭПР для разных $\hat{g}$ -тензоров.

1) Изотропный $\hat{g}$ -тензор (жидкость).

Все три главных значения совпадают, ориентация молекулы не важна, поэтому спектр состоит из одной линии, которую записывают как производную от поглощения (рис. 11.10).

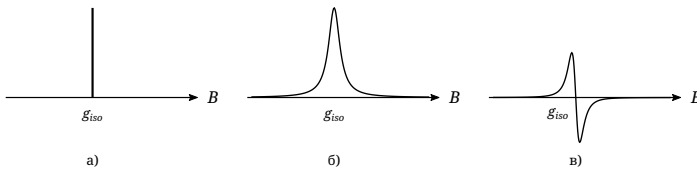


Рис. 11.10. Изотропный $\hat{g}$ -тензор: а) «палочный» спектр; б) поглощение; в) производная — экспериментальный спектр ЭПР.

2) Аксиальный $\hat{g}$ -тензор (для определённости $g_{\parallel} > g_{\perp}$):

$$\hat{g} = \begin{pmatrix} g_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & g_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & g_{\parallel} \end{pmatrix},$$

Если взять монокристалл, ориентированный определённым образом, то в спектре будет одна линия, положение которой определяется по (5). Существуют две выделенные ориентации. Они называются каноническими и соответствуют расположениям монокристалла, которые изображены на рис. 11.11, а. Если вместо монокристалла взять порошок, то необходимо усреднить все возможные ориентации (рис. 11.11, б).

Большая интенсивность сигнала в поле, соответствующем $g_{\perp}$, связана с большим статистическим весом данных ориентаций. В элементе объёма есть $\sin \theta$, который

при $\theta \rightarrow 0$ стремится к нулю, $\sin \theta \rightarrow 0$. Углы θ , близкие к нулю, соответствуют ориентациям вида (1) с сигналом ЭПР в районе $g_{\parallel}$ (рис. 11.11, а).

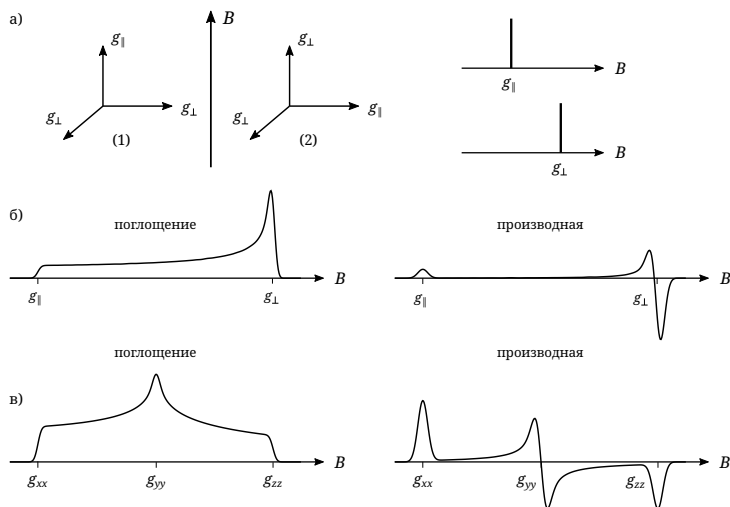


Рис. 11.11. Анизотропный $\hat{g}$ -тензор: а) канонические ориентации монокристалла в поле $\vec{B}$ и отвечающие им «палочные» спектры; б) порошковый спектр (поглощение и экспериментальный спектр ЭПР) при аксиальном $\hat{g}$ -тензоре; в) то же при ромбическом $\hat{g}$ -тензоре.

3) Ромбический g -фактор, $g_{xx}^{\text{мск}} \neq g_{yy}^{\text{мск}} \neq g_{zz}^{\text{мск}}$.

Для определённости нарисованы спектры ЭПР для $g_{xx}^{\text{мск}} > g_{yy}^{\text{мск}} > g_{zz}^{\text{мск}}$. Интенсивности связаны со статистическим весом ориентаций. Спектр ЭПР нарисован для порошкового образца.

Лекция 12. Ядерный магнитный резонанс в жидкости

1. Гамильтониан и химический сдвиг

При рассмотрении ЭПР-спектроскопии было отмечено, что магнитный момент ядер взаимодействует с внешним магнитным полем $\vec{B} = (0, 0, B)$ как

$$\hat{H} = -g_N \beta_N B \hat{I}_z.$$

Опыт показывает, что экспериментальные значения резонансных частот ЯМР несколько отличаются от $g_N \beta_N B$. Это проявление эффекта экранирования, или «химического сдвига». Он возникает вследствие влияния локального магнитного поля, создаваемого внутри атома электронными токами, индуцированными внешним магнитным полем. Эти электронные токи создают дополнительное магнитное поле на ядрах, которое по величине пропорционально и по направлению противоположно внешнему полю $\vec{B}$. Итого:

$$\hat{H} = -g_N \beta_N (1 - \sigma) B \hat{I}_z,$$

где σ — константа экранирования, по порядку величины равная 10^{-6} (м.д., ppm).

Константа экранирования в общем случае тензор $\hat{\sigma}$. В жидкости он усредняется до скалярной величины σ . Величину σ обычно измеряют относительно эталона. Для ^1H и ^{13}C ЯМР общепринятый стандарт — тетраметилсилан $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (TMC), что даёт химический сдвиг:

$$\delta = 10^6 (\sigma_{\text{TMC}} - \sigma).$$

Современные спектрометры прокалиброваны и не требуют внутреннего стандарта. Спектр ЯМР существенно зависит от окружения ядер, что делает его мощным структурным методом. Несколько примеров спектров приведено на рисунке 12.1.

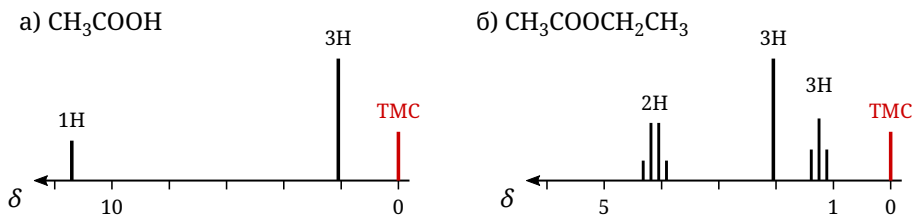


Рис. 12.1. Примеры спектров ^1H ЯМР: а) уксусная кислота — две линии с интегральной интенсивностью 1 : 3; б) этилацетат — синглет ацетильной группы и кватер с триплетом этильной группы. Над линиями указано число протонов.

Спектры ЯМР можно писать на любых ядрах, у которых есть ненулевой ядерный спин. На чувствительность существенно влияет процентное содержание изотопа с конкретным ядерным спином и константа g_N . Стандартно спектры ЯМР приводятся в шкале химического сдвига δ , но есть и другие варианты (рис. 12.2).

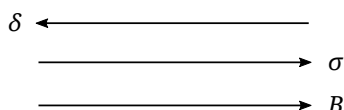


Рис. 12.2. Три шкалы, в которых приводят спектры ЯМР. Шкала химического сдвига направлена навстречу двум другим: при увеличении δ ядро дезэкраируется.

При росте химического сдвига ядро дезэкраируется. Как видно из примера б) рисунка 12.1, в спектрах ЯМР может быть тонкая структура. Для её описания постулируют скалярное спин-спиновое взаимодействие между ядрами:

$$\hat{H}_J = J \vec{I}_1 \vec{I}_2,$$

где J — константа спин-спинового взаимодействия. Структура гамильтониана $\hat{H}_J$ напоминает контактное СТВ в спектроскопии ЭПР. Спин-спиновое взаимодействие не усредняется в ноль при изотропном вращении. В общем случае оно анизотропно, то есть $\hat{J}$ — тензор. Формальный вывод $\hat{H}_J$ приведён в конце лекции.

Качественная природа J поясняется на рисунке 12.3: взаимодействие ядер передаётся косвенно, через электроны связи. Поэтому J спадает с расстоянием: чем больше связей разделяет два ядра, тем слабее до них доходит поляризация электронов и тем меньше константа.

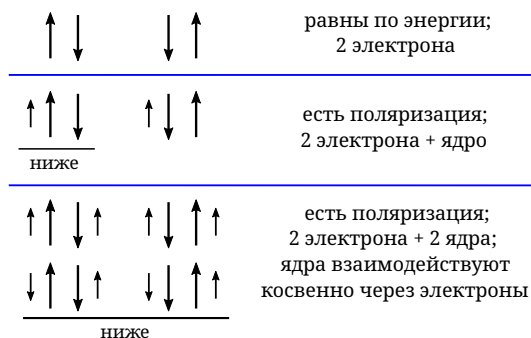


Рис. 12.3. Качественная природа константы J : два электрона связи сами по себе дают две равные по энергии конфигурации. Добавление одного ядра поляризует электроны, а с двумя ядрами ниже по энергии оказывается конфигурация с антипараллельными ядерными спинами, аналогично энергии гамильтониана спин-спинового взаимодействия.

2. Спектр ЯМР АХ системы

Разберём пример двух неэквивалентных протонов:

$$\hat{H} = -\nu_0(1 - \sigma_1)\hat{I}_{1z} - \nu_0(1 - \sigma_2)\hat{I}_{2z} + J\vec{I}_1\vec{I}_2,$$

где $\nu_0 = g_N\beta_N B/h$ (МГц).

В зависимости от величины J выделяют два частных случая: $|\nu_0(\sigma_1 - \sigma_2)| \ll J$ — АВ система, и $|\nu_0(\sigma_1 - \sigma_2)| \gg J$ — АХ система.

Рассмотрим сначала АХ систему. Для этого случая выполняется высокопольное приближение, которое мы ранее использовали в ЭПР, тогда $J\vec{I}_1\vec{I}_2 \rightarrow JI_{1z}I_{2z}$. В базисе $\alpha\alpha, \alpha\beta, \beta\alpha, \beta\beta$ получаем картину уровней, рис. 12.4. Разрешённые переходы $|\Delta M_I| = 1$ и отвечающий им спектр приведены на рисунке 12.5.

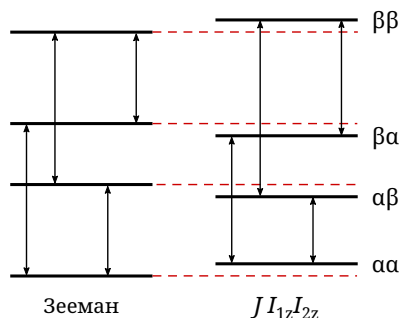


Рис. 12.4. Уровни энергии АХ системы и четыре разрешённых перехода: слева только зеемановское взаимодействие, справа добавлено $J I_{1z} I_{2z}$. Для определённости $\sigma_2 > \sigma_1$.

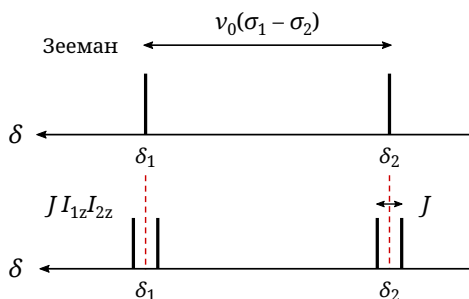


Рис. 12.5. Спектр ЯМР АХ системы: сверху — только зеемановское взаимодействие, снизу — с учётом $J I_{1z} I_{2z}$. Каждая линия расщепляется в дублет.

► Другие спиновые системы

Буквенное обозначение спиновой системы говорит, насколько далеко разнесены химические сдвиги входящих в неё ядер. Каждой группе эквивалентных ядер отводится своя буква латинского алфавита, а число ядер в группе пишется нижним индексом. Буквы, стоящие рядом в алфавите (А, В, С), означают близкие химические сдвиги, когда $|\nu_0 \Delta\sigma| \sim J$. Буквы, далёкие друг от друга (А и Х), — сильно различающиеся, когда $|\nu_0 \Delta\sigma| \gg J$.

АХ — два ядра с далёкими сдвигами: два дублета, расстояние между компонентами равно J , компоненты дублета одинаковы по интенсивности. Это спектр, разобранный выше.

АВ — те же два ядра, но с близкими химическими сдвигами. Высокопольное приближение уже не работает, положения линий смещаются, а интенсивности перераспределяются в пользу внутренних компонент спектра. Этот случай разбирается в следующей лекции.

АМХ — три неэквивалентных ядра, все три сдвига далеки друг от друга. Каждое ядро расщепляется на двух соседей с разными константами, давая дублет дублетов из четырёх линий. Всего в спектре 12 линий и три константы J_{AM} , J_{AX} , J_{MX} . Типичный пример — три протона винильной группы.

A_2X , A_3X_2 — группы эквивалентных ядер. Расщепления внутри группы нет (см. следующий раздел), а на соседней группе из n эквивалентных протонов получается $n + 1$ линия с биномиальными интенсивностями (треугольник Паскаля). Так этильная группа A_3X_2 даёт квинтет $1 : 3 : 3 : 1$ на $-CH_3$ и триплет $1 : 2 : 1$ на $-CH_2-$.

AA'BB' — штрих отмечает ядра, химически эквивалентные (одинаковый сдвиг), но магнитно неэквивалентные: у них разные константы взаимодействия с одним и тем же третьим ядром. Такой спектр рассчитывается численно. Пример — протоны пара-дизамещённого бензольного кольца.

Правило « $n + 1$ » и биномиальные интенсивности справедливы только для высокопольного приближения, когда все партнёры по расщеплению эквивалентны, а расстояние между сдвигами много больше J . Как только $|\nu_0 \Delta\sigma|$ сравнивается с J , число линий растёт, а интенсивности перестают быть биномиальными.

3. Расщепление внутри группы эквивалентных ядер

Спин-спиновое взаимодействие между эквивалентными ядрами, например протонами в $-CH_3$ группе, не проявляется в спектре ЯМР. Рассмотрим $-CH_3$ группу подробнее. Её гамильтониан имеет вид:

$$\hat{H} = -\nu_0(1 - \sigma)\hat{I}_{1z} - \nu_0(1 - \sigma)\hat{I}_{2z} - \nu_0(1 - \sigma)\hat{I}_{3z} + J_{CH_3}(\vec{I}_1\vec{I}_2 + \vec{I}_1\vec{I}_3 + \vec{I}_2\vec{I}_3).$$

Введём полный ядерный спин $F = I_1 + I_2 + I_3$, тогда

$$\hat{H} = -\nu_0(1 - \sigma)\hat{F}_z + \frac{1}{2}J_{CH_3}(F^2 - I_1^2 - I_2^2 - I_3^2).$$

Для $I_1 = I_2 = I_3 = 1/2$ энергия уровней $|FM_F\rangle$ имеет вид:

$$E_{FM_F} = \underbrace{-\nu_0(1 - \sigma)M_F}_{(1)} + \underbrace{\frac{1}{2}J_{CH_3}F(F + 1) - \frac{9}{8}J_{CH_3}}_{(2)}.$$

Энергия уровней зависит только от полного спина F и его проекции на ось z , равной M_F . Рассматриваемый гамильтониан сохраняет F , поэтому правилами отбора разрешены только переходы между состояниями с одинаковым F и изменением проекции $|\Delta M_F| = 1$. Другими словами, поскольку протоны эквивалентны, оператор возмущения $\hat{V} \sim \hat{I}_{1x} + \hat{I}_{2x} + \hat{I}_{3x} = \hat{F}_x$, откуда $|\Delta M_F| = 1$. Для трёх спинов $1/2$ получим $F = 3/2, 1/2, 1/2$. Тогда $\Delta E_1 = \Delta E_2 = \nu_0(1 - \sigma)$: расщепления нет, в спектре одна линия с химическим сдвигом δ (рис. 12.6).

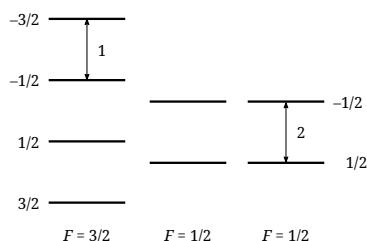


Рис. 12.6. Уровни энергии $-CH_3$ группы: квинтет с $F = 3/2$ и два дублета с $F = 1/2$. Все разрешённые переходы имеют одну и ту же энергию.

Получается, что энергии переходов определяются только слагаемым (1) ($\Delta M_F = \pm 1$). Второе слагаемое (2) описывает одинаковый сдвиг всех уровней внутри набора состояний с конкретным F , поэтому не влияет на энергию перехода ΔE .

4. «Логика» химических сдвигов для ^1H ЯМР

Основной вклад в химический сдвиг для лёгких (до Na) ядер даёт диамагнитное экранирование ядра электронами. Для тяжёлых ядер доминирует парамагнитный сдвиг, вызванный не полностью усреднённым орбитальным моментом. Логично, что для диамагнитного сдвига увеличение электронной плотности, например на 1s-орбитали атома водорода, приводит к увеличению экранирования (становится «больше» электронов). И наоборот — уменьшение электронной плотности, например в связи с наличием рядом гетероатома, приводит к уменьшению экранирования (σ падает), то есть увеличению химического сдвига. Отсюда можно сделать вывод, что химический сдвиг зависит от электроотрицательности соседних атомов (рис. 12.7). Разберём, как это работает, на конкретных примерах.

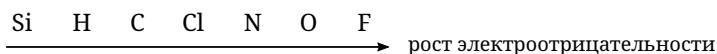
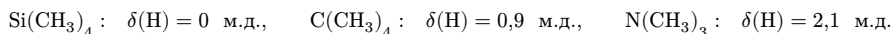


Рис. 12.7. Ряд электроотрицательности соседнего атома. Чем правее атом в ряду, тем сильнее дезэкранирован протон и тем больше его химический сдвиг.

А. Замена на более электроотрицательный атом



Тот же эффект виден и при последовательном замещении водородов у соседнего атома углерода (рис. 12.8).

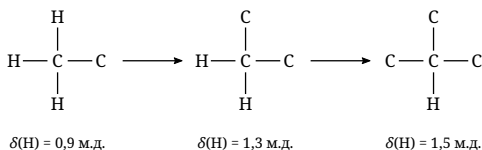


Рис. 12.8. Химический сдвиг протона при переходе от первичного атома углерода к вторичному и третичному.

Б. Влияние π -электронов. Ароматические протоны. Конус магнитной анизотропии

Протоны в бензольном кольце сильно дезэкранированы, $\delta(\text{H}) = 7,3$ м.д. Это объясняется эффектом кольцевых токов: внешнее поле раскручивает делокализованные π -электроны по кольцу, и наведённый круговой ток создаёт собственное магнитное поле $\vec{B}'$. Эффект анизотропен по двум причинам. Во-первых, ток тем больше, чем ближе плоскость кольца к перпендикуляру к $\vec{B}$, и обращается в ноль, когда кольцо лежит вдоль поля. Во-вторых, само поле $\vec{B}'$ в разных точках пространства направлено

по-разному: над кольцом и под ним оно навстречу внешнему полю, а в плоскости кольца, где как раз находятся протоны, — вдоль него. Поверхность, разделяющую эти области, называют конусом магнитной анизотропии. Для демонстрации выбираем ориентацию бензола, перпендикулярную $\vec{B}$ (рис. 12.9).

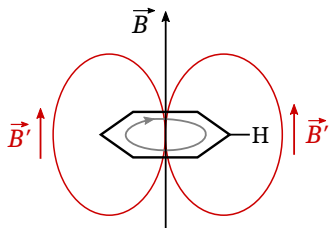


Рис. 12.9. Кольцевые токи в бензольном кольце и создаваемое ими поле $\vec{B}'$. В месте расположения протонов $\vec{B}'$ сонаправлено с внешним полем.

Получается, что эффективное магнитное поле $\vec{B}_{\text{EFF}}$ в месте расположения протонов больше, чем внешнее магнитное поле $\vec{B}$, поэтому протоны дезэкранированы: $\sigma \approx -1,8 \cdot 10^{-6}$; $\delta(H) \approx 7,3$ м.д. Также в ароматических системах очень часто $J \sim |\Delta\omega|$, поэтому реализуется случай АВ или АВС систем, что приводит к сложным для анализа расщеплениям. Аналогичный эффект, но менее выраженный, наблюдается для алкенов и алкинов (рис. 12.10).

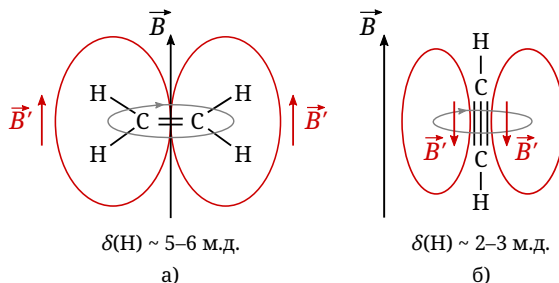


Рис. 12.10. Конус магнитной анизотропии кратной связи: а) двойная связь — протоны лежат вне конуса и дезэкранированы, $B_{\text{EFF}} > B$; б) тройная связь — протоны лежат на оси, внутри конуса, и экранированы, $B_{\text{EFF}} < B$.

В. Гетероатом и π -связь

Когда рядом с протоном есть и электроотрицательный атом, и кратная связь, эффекты А и Б складываются, и такие протоны дезэкранированы сильнее всего (рис. 12.11). Характерным примером является альдегидный протон, $\delta(H) \sim 9-10$ м.д. У него из-за sp^2 -гибридизации углерода $J \sim 1,2-1,35$ Гц, что достаточно мало, поэтому расщепление на альдегидном протоне проявляется не всегда. Особенными являются гидроксильные протоны: из-за образования водородных связей, которые оказывают дезэкранирующее влияние, химический сдвиг в спиртах сильно разный и зависит от температуры, концентрации и растворителя.

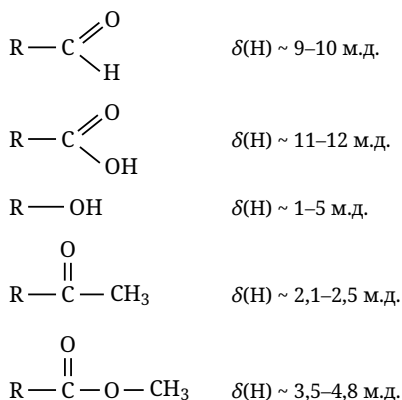


Рис. 12.11. Характерные химические сдвиги протонов в функциональных группах, где эффекты электроотрицательности и π -связи складываются.

5. Правила интерпретации спектров ^1H ЯМР

Ниже собраны практические правила, которыми удобно пользоваться при анализе экспериментальных спектров ^1H ЯМР.

- 1) На магнитно эквивалентных ядрах расщепления нет: у них одинаковый химический сдвиг и одинаковая константа J с каждым ядром вне группы;
- 2) Для разных групп эквивалентных ядер А и В нет расщепления вида АА и ВВ;
- 3) Константа спин-спиновой взаимодействия J зависит от расстояния между взаимодействующими ядрами. Если между двумя ядрами больше трёх одинарных связей, то $J \rightarrow 0$. Наличие кратных связей увеличивает диапазон ненулевой J :

Таблица 1. Порядок величины константы J в зависимости от числа связей $N_{\text{св}}$ между ядрами.

$N_{\text{св}}$	2	3	4
J (Гц)	50	10	1

- 4) Квадрупольные ядра ($I > 1/2$) обычно не дают расщепления по J из-за быстрой спиновой релаксации;
- 5) В спектрах нужно искать группы «парных» расщеплений, которые позволяют определить строение соседних функциональных групп в молекуле;
- 6) Для ^1H ЯМР химический сдвиг пропорционален электроотрицательности соседних атомов. Дезэкранирующее влияние, то есть увеличение δ , оказывают ароматические структуры и кратные связи. Исключением являются алкины: протон при тройной связи лежит внутри конуса магнитной анизотропии, поэтому экранирован;
- 7) Полезно определять степень ненасыщенности в молекуле, что позволяет провести оценку на наличие кратных связей:

$$\text{циклы} + \pi\text{-связи} = \text{C} - \frac{\text{H}}{2} - \frac{\text{X}}{2} + \frac{\text{N}}{2} + 1;$$

- 8) Расщепление по J на гетероядре, например ^{19}F , ($I(^{19}\text{F}) = 1/2$) не даёт парное расщепление в спектре;
- 9) Интегральная интенсивность всего мультиплета пропорциональна числу ядер, соответствующих данному мультиплету.

► Вывод гамильтониана спин-спинового взаимодействия

Гамильтониан $\hat{H}_J = J \vec{I}_1 \vec{I}_2$ был постулирован, но его можно получить во втором порядке теории возмущений. Прямое диполь-дипольное взаимодействие двух ядер в жидкости усредняется в ноль при изотропном вращении, поэтому остаётся только косвенный механизм: каждое ядро «чувствует» другое через электроны связи (рис. 12.3).

Возмущением служит контактное взаимодействие Ферми каждого ядра со спиновой плотностью электронов в точке этого ядра:

$$\hat{V} = a_1 \vec{I}_1 \vec{s}(r_1) + a_2 \vec{I}_2 \vec{s}(r_2),$$

где $a_n \propto g_N^{(n)} |\psi(r_n)|^2$ — константа контактного взаимодействия на ядре n .

Основное состояние связывающей пары электронов $|0\rangle$ — синглетное, полный спин электронов в нём равен нулю, поэтому первый порядок обращается в ноль: $\langle 0 | \hat{V} | 0 \rangle = 0$. Первая ненулевая поправка будет во втором порядке:

$$E^{(2)} = \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle 0 | \hat{V} | n \rangle|^2}{E_0 - E_n}.$$

Каждый матричный элемент в числителе является суммой двух вкладов, поэтому их произведение даёт слагаемые трёх типов. Члены с I_1^2 и I_2^2 от взаимной ориентации ядер не зависят и дают лишь общий сдвиг всех уровней. Наблюдаемое расщепление даёт перекрёстное слагаемое, пропорциональное $\vec{I}_1 \vec{I}_2$:

$$J \propto -a_1 a_2 \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | \vec{s}(r_1) | n \rangle \langle n | \vec{s}(r_2) | 0 \rangle}{E_n - E_0},$$

где $|n\rangle$ — триплетные возбуждённые состояния связи, а $E_n - E_0$ — разница энергий синглета и триплета.

Отсюда сразу видны свойства константы J : (1) она не зависит от внешнего поля, в отличие от химического сдвига, (2) пропорциональна произведению g_N обоих ядер и плотностям электронов на них, (3) спадает по мере того, как поляризация вынуждена передаваться через всё большее число связей.

Лекция 13. АВ система. ЯМР на ядрах углерода-13

1. АВ система

Рассмотрим два химически неэквивалентных ядра со спином $1/2$ и константой спин-спинового взаимодействия J , для которой не выполняется сильнополюсное приближение, то есть:

$$I_A = I_B = \frac{1}{2}, \quad J \approx |\sigma_1 - \sigma_2| g_N \beta_N B_0 / h.$$

Слагаемое $J \vec{I}_1 \vec{I}_2$ здесь нужно рассматривать честно, поэтому гамильтониан выписываем целиком:

$$\hat{H} = -Ze(1 - \sigma_1) \hat{I}_{1z} - Ze(1 - \sigma_2) \hat{I}_{2z} + J \left[\hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z} + \frac{1}{2} (\hat{I}_{1+} \hat{I}_{2-} + \hat{I}_{1-} \hat{I}_{2+}) \right],$$

где σ_1, σ_2 — константы экранирования ядер А и В, а $Ze = g_N \beta_N B_0 / h$ — ядерная зеемановская частота. Гамильтониан записан в частотных единицах, поэтому и константа J , и все энергии ниже выражены в герцах.

Обозначим зеемановские частоты двух ядер $\nu_1 = Ze(1 - \sigma_1)$ и $\nu_2 = Ze(1 - \sigma_2)$. Тогда в базисе $\alpha\alpha, \alpha\beta, \beta\alpha, \beta\beta$ матрица гамильтониана имеет вид:

$$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} -\nu_1 - \nu_2 + J/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\nu_1 + \nu_2 - J/2 & J & 0 \\ 0 & J & \nu_1 - \nu_2 - J/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \nu_1 + \nu_2 + J/2 \end{pmatrix}.$$

Гамильтониан имеет блочно-диагональный вид. Рассмотрим центральный блок размером 2×2 , в котором были приведены подобные слагаемые:

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} Ze(\sigma_1 - \sigma_2) - \frac{J}{4} & \frac{J}{2} \\ \frac{J}{2} & -\frac{1}{2} Ze(\sigma_1 - \sigma_2) - \frac{J}{4} \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \Delta\nu - \frac{J}{2} & J \\ J & -\Delta\nu - \frac{J}{2} \end{pmatrix},$$

где введено обозначение $\Delta\nu = \nu_2 - \nu_1 = Ze(\sigma_1 - \sigma_2)$.

Такого рода матрицы обычно переобозначают через косинус и синус некоторого угла 2θ , потому что таким образом можно в компактной форме выразить собственные векторы. Пусть $\sin 2\theta = J$ и $\cos 2\theta = \Delta\nu$, отнормируем эти величины так, чтобы выполнялось $\sin^2 2\theta + \cos^2 2\theta = 1$. Роль квадрата длины играет $J^2 + \Delta\nu^2$:

$$\sin 2\theta = \frac{J}{\sqrt{J^2 + \Delta\nu^2}}, \quad \cos 2\theta = \frac{\Delta\nu}{\sqrt{J^2 + \Delta\nu^2}}.$$

Матрица принимает вид:

$$\frac{K}{2} \begin{pmatrix} \cos 2\theta - \frac{J}{2K} & \sin 2\theta \\ \sin 2\theta & -\cos 2\theta - \frac{J}{2K} \end{pmatrix},$$

где $K = \sqrt{\Delta\nu^2 + J^2}$ введено для компактной записи.

А. Собственные числа

Множитель $K/2$ перед матрицей учтём в конце. Ищем собственные числа:

$$\begin{aligned} & \left(\cos 2\theta - \frac{J}{2K} - \lambda \right) \left(-\cos 2\theta - \frac{J}{2K} - \lambda \right) - \sin^2 2\theta = 0, \\ & -\left(\cos 2\theta - \left(\frac{J}{2K} + \lambda \right) \right) \left(\cos 2\theta + \left(\frac{J}{2K} + \lambda \right) \right) - \sin^2 2\theta = 0, \\ & -1 + \left(\frac{J}{2K} + \lambda \right)^2 = 0, \\ & \lambda = \pm 1 - \frac{J}{2K}. \end{aligned}$$

Чтобы получить энергии исходного гамильтониана, λ нужно умножить на $K/2$ — коэффициент, стоящий перед рассмотренной выше матрицей.

Б. Собственные векторы

Для $\lambda = 1 - J/(2K)$:

$$\begin{aligned} & \begin{pmatrix} \cos 2\theta - 1 & \sin 2\theta \\ \sin 2\theta & -\cos 2\theta - 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = 0, \\ & (\cos 2\theta - 1)C_1 + \sin 2\theta C_2 = 0, \\ & -2\sin^2 \theta C_1 + 2\sin \theta \cos \theta C_2 = 0, \\ & -\sin \theta C_1 + \cos \theta C_2 = 0. \end{aligned}$$

Из этого уравнения находим первый вектор, а второй получаем из условия ортогональности путем замены тригонометрических функций и смены знака:

$$\vec{\varphi}_3 = \begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \end{pmatrix}, \quad \vec{\varphi}_4 = \begin{pmatrix} \sin \theta \\ -\cos \theta \end{pmatrix}.$$

В. Полное решение

Тогда энергии и собственные состояния АВ системы:

$$\begin{aligned} E_{\alpha\alpha} &= -Ze + \frac{1}{2} Ze(\sigma_1 + \sigma_2) + \frac{J}{4}, & \psi_1 &= |\alpha\alpha\rangle, \\ E_{\beta\beta} &= Ze - \frac{1}{2} Ze(\sigma_1 + \sigma_2) + \frac{J}{4}, & \psi_2 &= |\beta\beta\rangle, \\ E_3 &= \frac{1}{2}\sqrt{J^2 + \Delta\nu^2} - \frac{J}{4}, & \psi_3 &= \cos \theta |\alpha\beta\rangle + \sin \theta |\beta\alpha\rangle, \\ E_4 &= -\frac{1}{2}\sqrt{J^2 + \Delta\nu^2} - \frac{J}{4}, & \psi_4 &= \sin \theta |\alpha\beta\rangle - \cos \theta |\beta\alpha\rangle, \end{aligned}$$

где $\Delta\nu = Ze(\sigma_1 - \sigma_2)$ и $Ze = g_N \beta_N B_0 / h$. Состояния ψ_3 и ψ_4 для краткости далее будем обозначать «+» и «-».

Картина уровней и разрешённых переходов приведена на рисунке 13.1. Для определённости считаем, что $K > J/2$, поскольку порядок уровней (но не спектр) зависит от соотношения J и K .

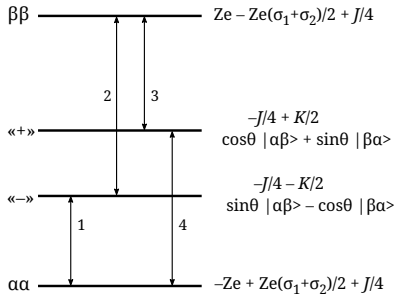


Рис. 13.1. Уровни энергии АВ системы и четыре разрешённых перехода. Состояния $|\alpha\beta\rangle$ и $|\beta\alpha\rangle$ уже не являются собственными: они смешаны.

Правилами отбора разрешены четыре перехода с энергиями:

$$\Delta E_1 = Ze - \frac{1}{2} Ze(\sigma_1 + \sigma_2) - \frac{J}{2} - \frac{K}{2} = \nu_0 - \frac{J}{2} - \frac{K}{2},$$

$$\Delta E_2 = \nu_0 + \frac{J}{2} + \frac{K}{2},$$

$$\Delta E_3 = \nu_0 + \frac{J}{2} - \frac{K}{2},$$

$$\Delta E_4 = \nu_0 - \frac{J}{2} + \frac{K}{2},$$

где $\nu_0 = Ze - \frac{1}{2} Ze(\sigma_1 + \sigma_2)$ — центр спектра. Интенсивности линий определяются квадратом матричного элемента перехода:

$$I_2 \sim \left| \langle \beta\beta | \hat{I}_{1x} + \hat{I}_{2x} | \psi_4 \rangle \right|^2 = (\sin\theta - \cos\theta)^2 = 1 - \sin 2\theta,$$

$$I_4 \sim \left| \langle \alpha\alpha | \hat{I}_{1x} + \hat{I}_{2x} | \psi_3 \rangle \right|^2 = (\sin\theta + \cos\theta)^2 = 1 + \sin 2\theta.$$

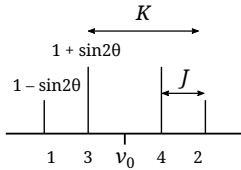


Рис. 13.2. Спектр ЯМР АВ системы. Внутренние линии 3 и 4 обычно интенсивнее внешних линий 1 и 2.

Г. Частные случаи

1) $J \ll |g_N \beta_N B(\sigma_1 - \sigma_2)|/\hbar$, АХ система (рис. 13.3).

В использованных обозначениях $J \ll \Delta\nu$, тогда $\sin 2\theta \rightarrow 0$ и $\cos 2\theta \rightarrow 1$. В спектре остаются четыре линии, интенсивности становятся одинаковыми:

$$\Delta E_1 = \nu_1 - \frac{J}{2}, \quad \Delta E_2 = \nu_2 + \frac{J}{2}.$$

Для третьего перехода:

$$\Delta E_3 = \nu_0 + \frac{J}{2} - \frac{K}{2} = Ze - \frac{1}{2} Ze(\sigma_1 + \sigma_2) - \frac{1}{2} Ze(\sigma_1 - \sigma_2) + \frac{J}{2} = Ze(1 - \sigma_1) + \frac{J}{2} = \nu_1 + \frac{J}{2},$$

и аналогично $\Delta E_4 = \nu_2 - \frac{J}{2}$. Получаются два дублета с расщеплением J в каждом.

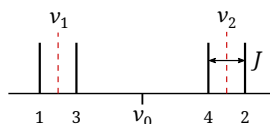


Рис. 13.3. Предел АХ системы: два дублета одинаковой интенсивности с расщеплением J .

2) $J = 0$: два ядра расположены далеко друг от друга, косвенное спин-спиновое взаимодействие отсутствует.

По сравнению со случаем 1) пропадает расщепление в дублетах (рис. 13.4).

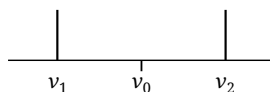


Рис. 13.4. При $J = 0$ от каждого дублета остаётся одна линия.

3) $\sigma_1 \approx \sigma_2$, J любое: два эквивалентных ядра с любой величиной константы, которая обычно достаточно велика — порядка 40 Гц для протонов.

В группе эквивалентных ядер расщепления нет, поэтому, как и в случае 2), остаётся одна линия (рис. 13.5). Этот случай проще проанализировать через полный ядерный спин, хотя из общего решения тоже получается правильно: при $\Delta\nu = 0$ имеем $2\theta = \pi/2$, $\theta = \pi/4$, внешние линии имеют нулевую интенсивность ($1 - \sin 2\theta = 0$), а внутренние сливаются в одну.

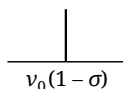


Рис. 13.5. Два эквивалентных ядра дают одну линию при любом J .

► Дирадикал: та же задача с обменным интегралом

Разобранный гамильтониан АВ системы описывает не только пару ядер. Заменим два ядерных спина на два неспаренных электрона, локализованных на разных фрагментах одной молекулы, — получится дирадикал. Гамильтониан имеет такую же структуру:

$$\hat{H} = \frac{g_1 \beta B}{h} \hat{S}_{1z} + \frac{g_2 \beta B}{h} \hat{S}_{2z} + J \left[\hat{S}_{1z} \hat{S}_{2z} + \frac{1}{2} (\hat{S}_{1+} \hat{S}_{2-} + \hat{S}_{1-} \hat{S}_{2+}) \right],$$

где g_1 и g_2 — g -факторы двух радикальных центров, а J — обменный интеграл.

Различие только в том, что задаёт разность частот: у пары ядер это разность химических сдвигов $\Delta\nu = Ze(\sigma_1 - \sigma_2)$, у дирадикала — разность зеемановских частот $\Delta\nu = (g_1 - g_2)\beta B/h$. Решение, полученное для АВ системы, корректно с точностью до переобозначения: $|\alpha\alpha\rangle$ и $|\beta\beta\rangle$ остаются собственными состояниями, а блок из $|\alpha\beta\rangle$ и $|\beta\alpha\rangle$ диагонализует тем же самым углом:

$$\operatorname{tg} 2\theta = \frac{J}{\Delta\nu}, \quad K = \sqrt{J^2 + \Delta\nu^2}.$$

Предельные случаи также аналогичны, отличается только название:

1) Сильный обмен, $J \gg \Delta\nu$. Тогда $2\theta \rightarrow \pi/2$, $\theta = \pi/4$, и собственные состояния — чистый синглет $(|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle)/\sqrt{2}$ и чистый триплет $(|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle)/\sqrt{2}$. Синглет и триплет разведены по энергии на J : у триплетных уровней энергия $J/4$, у синглетного — $-3J/4$. Какой из них лежит ниже, определяет знак обменного интеграла: при $J > 0$ ниже синглет, а при $J < 0$ — триплет. В спектре ЭПР остаётся одна линия на среднем g-факторе $(g_1 + g_2)/2$. Точно так же, как одна линия остаётся у группы эквивалентных ядер в случае в).

2) Слабый обмен, $J \ll \Delta\nu$. Это аналог АХ системы: два практически независимых радикала, каждый со своим g-фактором, а обмен лишь расщепляет их линии на дублеты с расстоянием J .

3) Промежуточный случай, $J \sim \Delta\nu$. Четыре линии с перераспределёнными интенсивностями, в точности как на рисунке 13.2. Расстояние между линиями 3 и 2 даёт K , а расстояние между линиями 4 и 2 — саму константу J .

Отличие от случая ЯМР спектроскопии только в абсолютной величине J . У ядер J — это единицы и десятки герц, а обменный интеграл дирадикала меняется в огромных пределах, от долей гаусса до тысяч обратных сантиметров, и по нему судят о том, насколько хорошо связаны между собой два радикальных центра.

2. ЯМР на углероде-13

А. Основные особенности метода

1) $I(^{13}\text{C}) = 1/2$, содержание изотопа 1,1%, чувствительность примерно 1/5700 от ^1H ЯМР. Дополнительно она уменьшена длинным временем T_1 . Из-за низкой чувствительности обычно требуется много образца (10–20 мг).

2) Регистрацию спектров проводят с полным подавлением спин-спиновых взаимодействий с протонами, поэтому все сигналы в спектре — синглеты, если в молекуле нет других магнитных ядер (^2H , ^{31}P , ^{19}F). Этот подход называют спиновой развязкой. Без подавления спин-спиновых взаимодействий в спектре будет большое количество перекрывающихся мультиплетов, что ещё сильнее уменьшит чувствительность и усложнит интерпретацию. Есть разные виды спиновых развязок, они разобраны ниже.

3) Большой диапазон химических сдвигов в сравнении с ^1H ЯМР, примерно до 220 м.д. Линии узкие, перекрывание маловероятно.

4) Интенсивности линий не коррелируют с числом эквивалентных ядер углерода, поскольку использование спиновой развязки приводит к ядерному эффекту Оверхаузера, который увеличивает интенсивность сигнала. Четвертичные атомы углерода без атомов водорода поблизости не дают ядерного эффекта Оверхаузера и обычно имеют низкую интенсивность.

5) Растворители имеют другие сигналы. Например, у CDCl_3 : ^1H — синглет 7,26 м.д., ^{13}C — триплет 77 м.д.

Б. Правила интерпретации

- 1) Как и для ^1H ЯМР, химические сдвиги зависят от электроотрицательности соседних заместителей и типа гибридизации.
- 2) Порядок химических сдвигов для ^1H и ^{13}C ЯМР практически полностью совпадает. Парамагнитный вклад в химический сдвиг мал.
- 3) Интенсивность линий не коррелирует с количеством эквивалентных ядер углерода. Четвертичные атомы углерода имеют низкую интенсивность сигнала.

Характерные диапазоны химических сдвигов собраны в таблице 13.1. Пример спектра ^{13}C ЯМР для толуола приведён на рисунке 13.6.

Таблица 13.1. Характерные диапазоны химических сдвигов δ (м.д.) в спектрах ^{13}C ЯМР.

Под каждым фрагментом — его диапазон.

$\text{R}-\text{CH}_3$	R_2CH_2	R_3CH	R_4C	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$
8–30	15–55	20–60	30–50	70–90
$\text{C}=\text{C}$	$\text{C}=\text{N}$	$\text{Ar}-\text{H}$	$\text{R}-\text{CO}-\text{R}'$	$\text{R}-\text{COOH}$
100–150	150–170	120–150	190–220	160–190
$-\text{C}-\text{OR}$	$\text{R}-\text{COOR}'$	$\text{C}-\text{Br}$	$\text{C}-\text{Cl}$	$\text{C}-\text{N}$
40–80	150–180	25–65	35–80	30–65

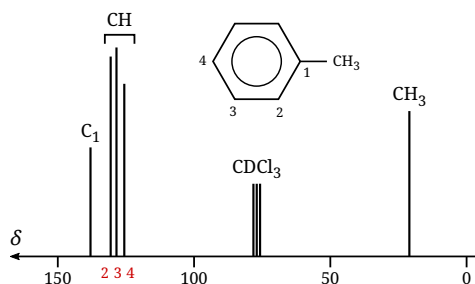


Рис. 13.6. Спектр ^{13}C ЯМР толуола. Ипсo-углерод дезкранирован наиболее сильно. Остальные углероды — в зависимости от типа заместителя (донор или акцептор). У незамещённого бензола $\delta = 128,5$ м.д.

► Как устроена спиновая развязка

При регистрации спектра ^{13}C ЯМР на образец одновременно подают второе радиочастотное поле B_2 на частоте протонов. Оно вызывает быстрые переходы между протонными уровнями: когда скорость этих переходов много больше константы взаимодействия, $\gamma_H B_2 / 2\pi \gg J$, ядро углерода «видит» уже не два состояния соседнего протона, а их среднее, и мультиплет сливается в одну линию.

Выигрыш при этом двойной. Во-первых, вся интенсивность мультиплета собирается в один синглет. Во-вторых, насыщение протонных переходов перераспределяет населённости на углероде через диполь-дипольную релаксацию — ядерный эффект Оверхаузера, который увеличивает сигнал ещё в $1 + \gamma_H / (2\gamma_C) \approx 3$ раза. Платой оказы-

вается потеря количественности: усиление разное у разных атомов углерода и почти отсутствует у четвертичных, у которых поблизости нет протонов.

Непрерывное мощное облучение греет образец, поэтому развязку ведут не монохроматической волной, а последовательностями составных импульсов (WALTZ-16, GARP): они перекрывают весь диапазон протонных химических сдвигов при небольшой мощности. Меняя то, в какой момент включено облучение, получают разные виды спектров:

- 1) Облучение только во время накопления сигнала — мультиплеты сливаются, а эффект Оверхаузера не успевает развиваться, спектр остаётся количественным;
- 2) Облучение только во время задержки между накоплениями — мультиплеты сохраняются, но сигнал усилен эффектом Оверхаузера;
- 3) Развязка, подобранная так, чтобы отклик зависел от числа присоединённых протонов, — группы CH_3 , CH_2 и CH дают линии разного знака, что сразу даёт тип каждого атома углерода.

3. Устройство ЯМР спектрометра

Современные спектрометры ЯМР — это импульсные фурье-спектрометры. На спиновую систему воздействуют импульсами радиочастотного диапазона, которые оказывают влияние одновременно на все ядра данного типа (^1H или ^{13}C и так далее). После воздействия импульсов записывают отклик спиновой системы — спад свободной индукции (ССИ), а затем берут от него преобразование Фурье:

$$s(t) = \sum_i a_i \exp(-i(\omega_0 - \omega_i)t), \quad (1)$$

$$f(\omega) = \int_0^\infty s(t) e^{-i\omega t} dt. \quad (2)$$

Первое выражение соответствует спаду свободной индукции системы, суммирование идёт по всем ядрам. Второе — это итоговый спектр ЯМР.

А. Магнит

Основной объём магнита занимают резервуары для криожидкости (N_2 , He), которая охлаждает сверхпроводящую катушку (рис. 13.7, а). Сопротивление сверхпроводящей катушки равно нулю, поэтому в рабочем режиме ток течёт по замкнутому контуру сам и источник тока не требуется. Небольшой источник всё же есть, но работает он только при запуске. Ток в катушке поднимают до рабочего значения, затем контур замыкают сверхпроводящим ключом и источник отключают.

Б. Датчик

Ампула внутри спектрометра (рис. 13.7, б) вращается вокруг своей оси с частотой около 10 Гц, что дополнительно усредняет неоднородность поля B_0 . В катушках датчика создаётся поле B_1 для возбуждения спиновой системы. Эти же катушки регистрируют

электромагнитный сигнал (отклик) от спиновой системы. Конденсатор C_T позволяет увеличивать ток в катушках в условиях электромагнитного резонанса (LC контур):

$$\omega_{\text{osc}} = (LC_T)^{-1/2}.$$

Для регистрации спектров ЯМР на разных ядрах используются разные датчики, поскольку требуются разные частоты для возбуждения системы.

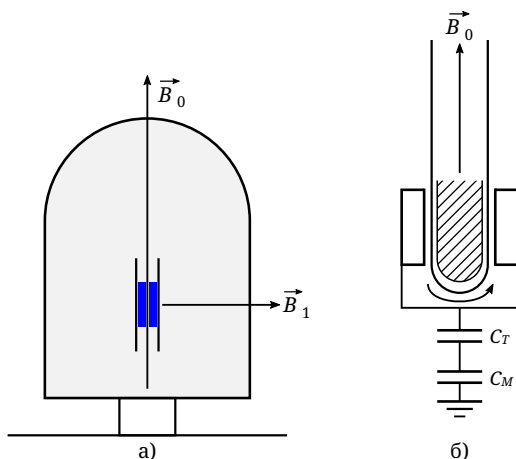


Рис. 13.7. а) магнит ЯМР-спектрометра: поле B_0 направлено вертикально, образец с катушкой возбуждения B_1 находится в центре; б) датчик: вращающаяся ампула с образцом, катушка возбуждения и регистрации, конденсаторы настройки C_T и согласования C_M .

В. Блок-схема спектрометра

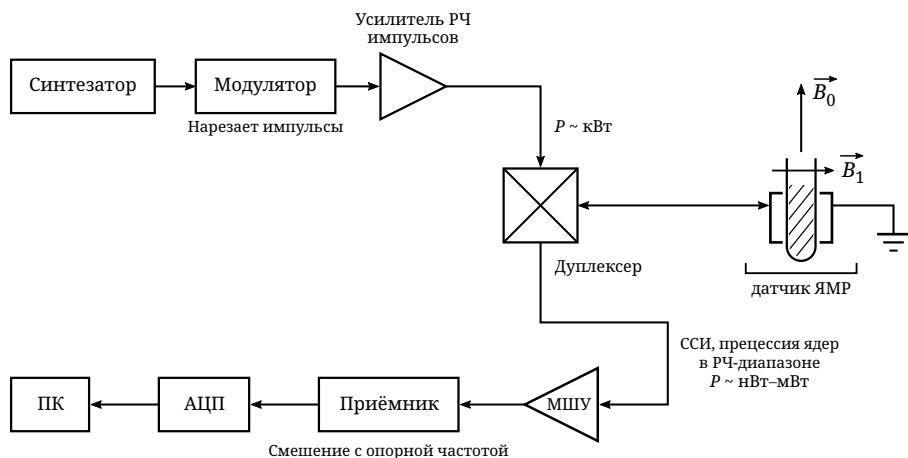


Рис. 13.8. Блок-схема импульсного ЯМР-спектрометра. Верхний тракт формирует импульсы, нижний принимает сигнал от спиновой системы.

Верхний тракт на рисунке 13.8 формирует импульс: синтезатор задаёт опорную частоту, модулятор нарезает из неё импульсы нужной длительности и фазы, усилитель доводит их мощность до киловатт. Элемент между усилителем, датчиком и приёмным трактом называется дуплексером. Он не пропускает мощные импульсы радиочастотного диапазона с усилителя напрямую в приёмник, но пропускает слабый отклик спиновой системы на этот мощный импульс. Импульсы попадают в катушки ЯМР-датчика, в которых ядерные спины наводят сигнал, поскольку начинают прецессировать (эффект Фарадея).

Отклик мощностью от нановатт до милливатт идёт обратно через дуплексер и попадает в нижний тракт. Сначала его усиливает малошумящий усилитель (МШУ), у которого собственные шумы малы по сравнению с самим сигналом. Затем приёмник смешивает сигнал с опорной частотой синтезатора и оставляет разностную частоту, лежащую уже в звуковом диапазоне. Такой сигнал оцифровывает АЦП, а накопление и обработку ведёт компьютер.

Г. Детекция и демодуляция отклика спиновой системы

Идея демодуляции отклика спиновой системы заключается в том, что если смешать два сигнала с близкой частотой, то можно получить сигнал в районе нулевой частоты, и его будет проще оцифровать:

$$2 \cos \alpha t \cdot \cos \beta t = \cos(\alpha t + \beta t) + \cos(\alpha t - \beta t).$$

Если $\alpha \approx \beta$, то первое слагаемое близко к удвоенной частоте и легко отфильтровывается, а второе оказывается около нулевой частоты.

Сигнал от образца смешивается с опорной частотой синтезатора ω_0 сразу в двух каналах, опорные колебания которых сдвинуты по фазе на $\pi/2$ (рис. 13.9). Результат представляют в виде комплексного числа $s(t) = S_I + iS_Q$. Узел, выполняющий такое смешение, называют IQ смесителем, его условное обозначение приведено на рисунке 13.10.

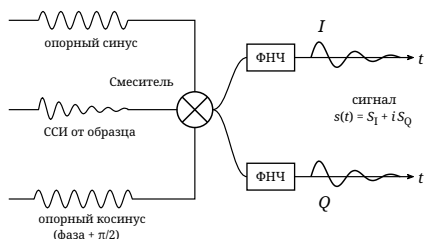


Рис. 13.9. Квадратурная детекция: ССИ от образца смешивается с опорным синусом и опорным косинусом, что после фильтра низких частот даёт две квадратуры S_I и S_Q .

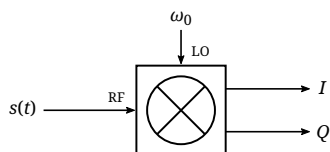


Рис. 13.10. Условное обозначение IQ смесителя.

Далее от сигнала $s(t) = S_I + iS_Q$ берут преобразование Фурье по формуле (2), что даёт спектр ЯМР. Частота сигнала ω_s всегда определяется относительно опорной частоты ω_0 . Если взять преобразование Фурье только от S_I или только от S_Q , то в спектре появится зеркальная частота. Частоты $\pm\omega_s$ нельзя будет отличить друг от друга (рис. 13.11). Другими словами, нельзя будет понять, вращается ядерный спин быстрее или медленнее опорной частоты.

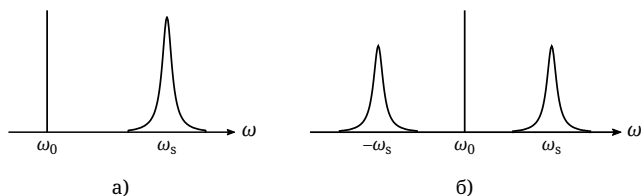


Рис. 13.11. а) преобразование Фурье от полного комплексного сигнала: одна линия на своей частоте; б) преобразование только от S_I или только от S_Q : в спектре есть зеркальная линия.

Д. Фаза импульсов

В импульсной спектроскопии ЭПР и ЯМР для возбуждения спиновой системы используют импульсы разной фазы (фазовое циклирование). Это позволяет из множества побочных сигналов выбрать только необходимые. Опорная частота с синтезатора имеет очень стабильные фазу ϕ и частоту ω_0 . Модулятор «нарезает» из неё импульсы, а фазовращатель ϕ меняет их фазу (например, задержкой в кабеле). Так получают импульсы с разной фазой: «+х», «+у», «-х» и «-у» (рис. 13.12).

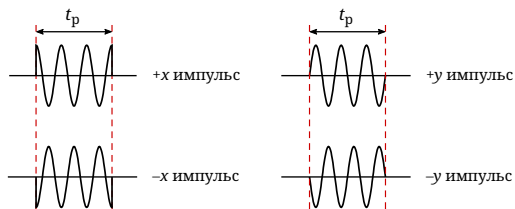


Рис. 13.12. Примеры импульсов одной длительности t_p и четырёх различных фаз, наиболее активно применяемых в ЯМР- и ЭПР-спектроскопиях.

Простейшей импульсной последовательностью ЯМР-спектроскопии является один $\pi/2$ импульс с фазовым циклированием [+х; -х], которое используется для устранения сдвига базовой линии (рис. 13.13). Более сложные последовательности — спиновое эхо, стимулированное эхо и двумерные методы — разбираются в лекции 14.

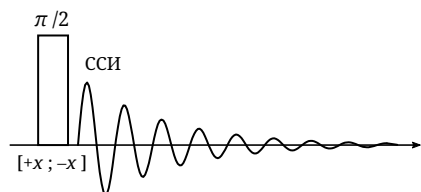


Рис. 13.13. Простейшая последовательность: $\pi/2$ импульс и следующий за ним спад свободной индукции.

► Частота Раби

Длительность $\pi/2$ импульса в эксперименте выбирается не произвольно: её задаёт амплитуда поля B_1 . Во вращающейся с частотой ω_0 системе координат (лекция 11) в резонансе на спин действует только поле B_1 , лежащее в плоскости xy (рис. 13.14, а). Спин прецессирует вокруг B_1 с частотой

$$\omega_1 = \gamma B_1,$$

где γ — гиромагнитное отношение ядра $\gamma = g_N \beta_N / \hbar$. Частоту ω_1 называют частотой Раби, а само вращение намагниченности вокруг B_1 — нутацией.

За время импульса t_p намагниченность поворачивается на угол:

$$\theta = \omega_1 t_p,$$

поэтому $\pi/2$ импульс — это импульс длительности $t_p = \pi/(2\omega_1)$, а π импульс вдвое длиннее. Для протонов в поле $B_1 = 10$ Гс частота Раби $\nu_1 = \omega_1/2\pi \approx 43$ кГц, и $\pi/2$ импульс занимает около 6 мкс. Частоту Раби можно измерить напрямую. Для этого необходимо записать амплитуду ЯМР-сигнала как функцию длительности импульса. Она будет осциллировать с частотой ω_1 (рис. 13.14, б).

Если частота импульса отстроена от резонанса на $\Delta\omega$, то во вращающейся системе координат остаётся ещё и часть зеемановского поля. Спин вращается уже вокруг суммарного эффективного поля с частотой

$$\omega_{\text{EFF}} = \sqrt{\omega_1^2 + \Delta\omega^2}.$$

Структура выражения та же, что и у величины $K = \sqrt{J^2 + \Delta\nu^2}$ из раздела 1: недиагональный элемент и расстройка складываются как квадраты катетов. Полного переворота намагниченности при отстройке не достигается, а полоса частот, которую импульс возбуждает эффективно, по порядку величины равна $1/t_p$. Именно поэтому короткий мощный импульс возбуждает сразу все ядра данного типа: чем короче импульс, тем шире полоса возбуждения.

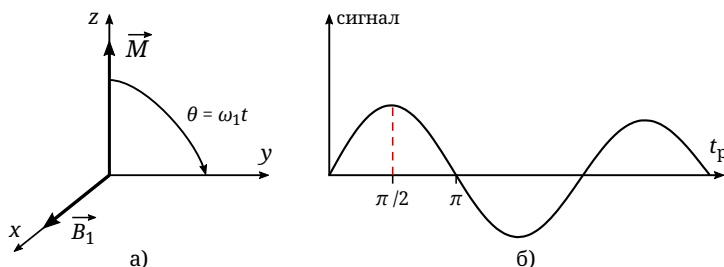


Рис. 13.14. а) поворот намагниченности вокруг поля B_1 во вращающейся системе координат; б) нутационная кривая: сигнал как функция длительности импульса.

Лекция 14. Импульсные методы

1. Условия резонанса во вращающейся системе координат

Во вращающейся с частотой ω системе координат (лекция 13) намагниченность прецессирует не вокруг $\vec{B}_0$, а вокруг эффективного поля

$$\vec{B}_{\text{EFF}} = \frac{1}{\gamma}(\omega_1, 0, \omega_0 - \omega),$$

где $\omega_0 = \gamma B_0$ — зеемановская частота, $\omega_1 = \gamma B_1$ — амплитуда переменного поля в частотных единицах, ω — несущая частота этого поля. Частота прецессии вокруг $\vec{B}_{\text{EFF}}$ равна длине этого вектора:

$$\Omega = \sqrt{(\omega_0 - \omega)^2 + \omega_1^2}.$$

В $\vec{B}_{\text{EFF}}$ есть особенность при $\omega_0 = \omega$. В этом случае продольная составляющая эффективного поля обращается в нуль, оно целиком ложится в плоскость $\tilde{x}\tilde{y}$, и намагниченность уходит от оси $\tilde{z}$ на максимально возможный угол. Изменение M_z при этом наибольшее — это условие резонанса (рис. 14.1).

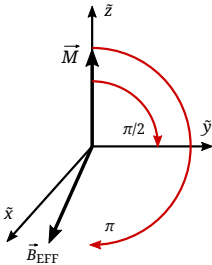


Рис. 14.1. Намагниченность $\vec{M}$ поворачивается вокруг эффективного поля $\vec{B}_{\text{EFF}}$ во вращающейся системе координат. В условиях резонанса поле направлено вдоль $\tilde{x}$. Повороту на углы $\pi/2$ и π отвечают показанные дуги.

Если B_1 приложено не постоянно, а импульсом длительности t_p , то намагниченность успевает повернуться на угол:

$$\phi = \omega_1 t_p. \quad (1)$$

Чаще всего используют импульсы, поворачивающие намагниченность на $\pi/2$ и на π . Первый переводит равновесную намагниченность из положения вдоль $\tilde{z}$ в плоскость $\tilde{x}\tilde{y}$, второй переворачивает её. Чтобы поворот был эффективным, поле $\vec{B}_{\text{EFF}}$ должно почти совпадать с осью $\tilde{x}$. Для этого необходимо выполнение условия резонанса:

$$\omega_1 \gg (\omega_0 - \omega).$$

Если оно не соблюдается, то ось поворота наклонена, полного переворота намагниченности не происходит.

Амплитуда $\omega_1 = \gamma B_1$ ограничена, поэтому запас по условию резонанса невелик. Чем дальше линия отстоит от несущей частоты, тем сильнее наклонена ось поворота и тем меньше создаваемая импульсом поперечная намагниченность. По этой причине несущую частоту ставят в середину интересующего участка спектра.

2. Жёсткие и мягкие импульсы

Из уравнения (1) видно, что ω_1 и t_p нельзя выбирать произвольно. Реальный спектр исследуемого соединения может состоять из нескольких линий с частотами ω_i , соответствующих ширине Δ . Несущая частота импульса ω во всём эксперименте одна.

1) Пусть $\omega_1 \gg (\omega_0 - \omega_i)$ для всех частот в спектре. Тогда условие резонанса выполняется для всего спектра, и один импульс возбуждает его целиком. Такие импульсы называют жёсткими или неселективными. Они короткие и мощные, для π импульса длительность равна $t_p = \pi/\omega_1$.

2) Если же $\omega_1 < (\omega_0 - \omega_i)$, то возбуждается лишь окрестность частоты ω . Такие импульсы называют селективными, или мягкими. Длительности t_p у них большие.

Ширина возбуждаемой полосы задаётся длительностью импульса, и это видно из его формы. Прямоугольный импульс описывается функцией

$$\text{rect}(t) = \begin{cases} a, & -t_p/2 \leq t \leq t_p/2 \\ 0, & \text{иначе} \end{cases}$$

Её преобразованием Фурье является функция $\text{sinc}(\omega)$, первые нули которой отстоят от несущей частоты на $\pm 1/t_p$. Значит, полоса частот, возбуждаемая импульсом, по порядку величины равна $1/t_p$: чем короче импульс, тем шире полоса. Жёсткий импульс должен перекрывать весь спектр, $1/t_p > \Delta$, а мягкий — наоборот, вырезать из него одну линию (рис. 14.2).

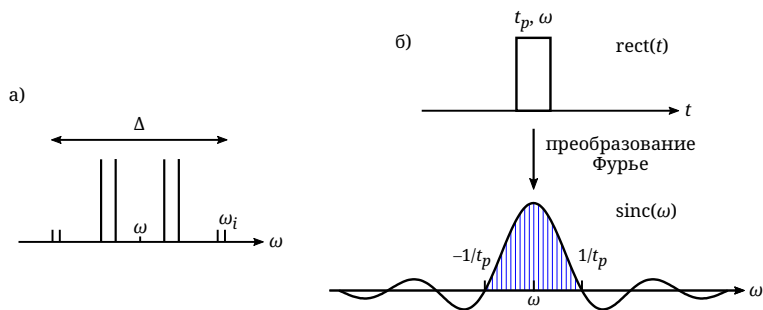


Рис. 14.2. а) спектр шириной Δ из нескольких линий с частотами ω_i и несущая частота импульса ω ; б) прямоугольный импульс длительности t_p и его преобразование Фурье — функция $\text{sinc}(\omega)$ с нулями в точках $\omega \pm 1/t_p$.

3. Спад свободной индукции

Рассмотрим самый простой эксперимент, состоящий из одного $\pi/2$ импульса, приложенного к системе. Он поворачивает намагниченность в плоскость $\hat{x}\hat{y}$, после чего она свободно прецессирует и наводит в катушке датчика (лекция 13) затухающий сигнал. Этот сигнал называют спадом свободной индукции (ССИ), в англоязычной литературе — FID (рис. 14.3).

Каждая линия спектра даёт свою прецессирующую компоненту с отстройкой $\Delta\omega_i = \omega_i - \omega$, поэтому суммарный сигнал имеет вид:

$$s(t) = \sum_i a_i \exp(i\Delta\omega_i t) \exp\left(-\frac{t}{T_{2i}}\right),$$

где a_i — амплитуда i -й линии, T_{2i} — её время поперечной релаксации. Спектр получают преобразованием Фурье от сигнала:

$$F(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} s(t) \exp(i\omega t) dt = \sum_i b_i \mathcal{L}(\Delta\omega_i, T_{2i}),$$

$$\mathcal{L}(\Delta\omega_i, T_{2i}) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{T_{2i}}{1 + T_{2i}^2(\omega - \Delta\omega_i)^2}.$$

Каждая линия описывается функцией Лоренца $\mathcal{L}(\Delta\omega_i, T_{2i})$ с центром в $\Delta\omega_i$ и шириной $1/T_{2i}$. В итоге один короткий импульс заменяет медленную развёртку по частоте и весь спектр записывается сразу.

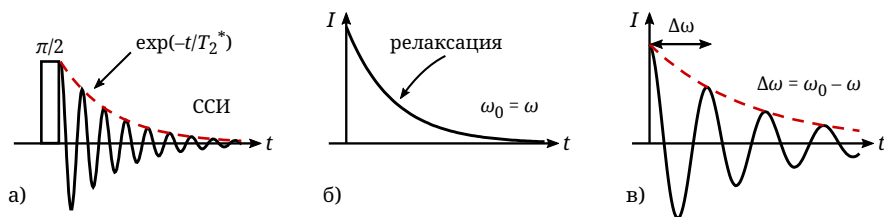


Рис. 14.3. а) простейшая импульсная последовательность: один $\pi/2$ импульс и вызванный им спад свободной индукции с огибающей $\exp(-t/T_2^*)$; б) точный резонанс, $\omega_0 = \omega$ — сигнал спадает монотонно; в) расстройка $\Delta\omega = \omega_0 - \omega \neq 0$ — сигнал осциллирует с частотой $\Delta\omega$ с той же огибающей.

В импульсном эксперименте регистрируют поперечную намагниченность. Прецессирующий вектор $\vec{M}$ создаёт переменный магнитный поток через катушки датчика, и в них наводится ЭДС. Те же катушки, что формировали поле B_1 , регистрируют сигнал (рис. 14.4).



Рис. 14.4. Регистрация сигнала ЯМР. Повёрнутая $\pi/2$ импульсом намагниченность прецессирует в плоскости xy и создаёт переменный поток через катушки датчика.

Спад огибающей ССИ определяется не только «истинным» временем T_2 . К нему добавляется расфазировка из-за неоднородности поля B_0 по объёму образца. Спины

в разных точках имеют слегка разные ω_0 и разбегаются по фазе. Суммарное время обозначают T_2^* :

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2^{\text{неодн}}}.$$

Именно T_2^* определяет ширину линии в спектре, и обычно $T_2^* \ll T_2$.

4. Спиновое эхо

Вклад $T_2^{\text{неодн}}$ в расфазировку можно обратить, поскольку он создан искусственно — неидеальными условиями резонанса $\Delta\omega_i$. Расфазировка вызвана тем, что каждый спиновый пакет («изохромата») уходит по фазе со своей постоянной скоростью $\Delta\omega_i$, и если в нужный момент развернуть все фазы, пакеты соберутся обратно. Делает это последовательность из двух импульсов $\pi/2 - \tau - \pi - \tau$, после которой возникает сигнал — спиновое эхо. По форме оно представляет собой два ССИ, расположенных «спина к спине» (рис. 14.5).

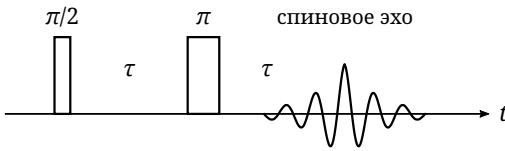


Рис. 14.5. Последовательность двухимпульсного или хановского эха. Эхо появляется через время τ после π импульса, то есть через 2τ после начала.

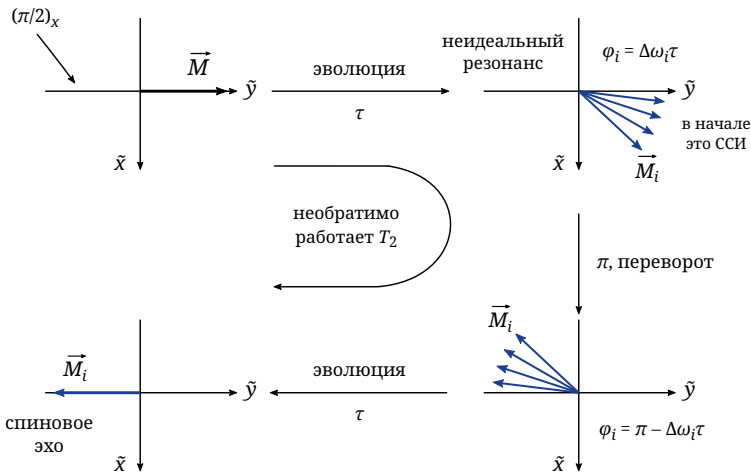


Рис. 14.6. Формирование спинового эха во вращающейся системе координат: поворот намагниченности $\pi/2$ импульсом, расхождение изохромат за время τ , переворот π импульсом и сборка веера в момент 2τ .

Проследим за отдельной изохроматой (рис. 14.6):

1) Импульс $(\pi/2)_x$ поворачивает $\vec{M}$ на ось $\tilde{y}$.

2) За время τ изохроматы расходятся веером, набирая фазу $\phi_i = \Delta\omega_i\tau$. В этот момент наблюдается обычный ССИ.

3) Импульс π переворачивает текущую картину, и фаза становится $\phi_i = \pi - \Delta\omega_i\tau$.

4) За следующий интервал каждая изохромата продолжает набирать фазу с прежней скоростью: $\phi_i = \pi - \Delta\omega_i\tau + \Delta\omega_i(t - \tau)$. При $t = 2\tau$ отстройка компенсируется, и для всех изохромат сразу $\phi_i = \pi$. Они снова собираются вместе.

Собираются они в положение $-\hat{y}$, то есть эхо противоположно по знаку исходному ССИ. Необратимая часть расфазировки, определяемая временем T_2 релаксации, работает всё это время, и её компенсировать нельзя, поэтому амплитуда эха падает с ростом задержки (рис. 14.7):

$$I_{\text{сэ}} \sim \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right).$$

Это приводит к двум основным применениям данной последовательности:

- 1) Способ измерения времени T_2 . Для этого записывают амплитуду эха при разных τ ;
- 2) Способ регистрации сигнала в дополнение к ССИ. Это особенно важно в импульсном ЭПР, где сразу после мощного импульса приёмник некоторое время не работает, и начало ССИ попадает в мёртвое время. Спиновое эхо же приходит с задержкой 2τ , когда приёмник уже работает.

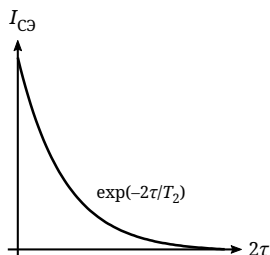


Рис. 14.7. Спад амплитуды спинового эха с ростом 2τ . Наклон в полулогарифмическом масштабе даёт время T_2 .

5. Стимулированное эхо

Ещё одним способом регистрации сигнала в импульсном магнитном резонансе является последовательность из трёх импульсов $\pi/2 - \tau - \pi/2 - T - \pi/2 - \tau$. Возникающий при этом сигнал называют стимулированным эхом (рис. 14.8).

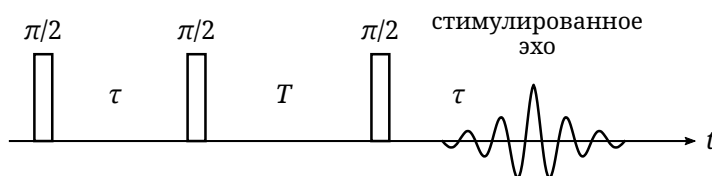


Рис. 14.8. Последовательность стимулированного эха. Между вторым и третьим импульсами намагниченность хранится вдоль оси $\hat{z}$ в течение времени T .

Проследим за вектором намагниченности. Обозначим для краткости $c = \cos \Delta\omega\tau$ и $s = \sin \Delta\omega\tau$, где $\Delta\omega$ — расстройка данной изохроматы:

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ M_0 \end{pmatrix} \xrightarrow{(\pi/2)_x} M_0 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \xrightarrow{\tau} M_0 \begin{pmatrix} s \\ c \\ 0 \end{pmatrix} \xrightarrow{(\pi/2)_x} M_0 \begin{pmatrix} s \\ 0 \\ -c \end{pmatrix} \xrightarrow{T} M_0 \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -c \end{pmatrix} \xrightarrow{(\pi/2)_x} M_0 \begin{pmatrix} 0 \\ -c \\ 0 \end{pmatrix} \xrightarrow{\tau} M_0 \begin{pmatrix} -cs \\ -c^2 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

На шаге с интервалом T поперечные компоненты выброшены, поскольку за это время они успевают расфазироваться и в дальнейшей эволюции не участвуют. Сохраняется только продольная компонента, а она релаксирует по T_1 , а не по T_2 . Это и есть главное достоинство последовательности. Информацию о спиновой системе и взаимодействиях в ней можно хранить в течение долгого времени T . Теперь усредним результат по ансамблю, то есть по всем отстройкам $\Delta\omega$. Компонента вдоль $\hat{x}$ равна $-M_0 cs = -(M_0/2) \sin 2\Delta\omega\tau$. Это нечётная функция отстройки, и при усреднении она обращается в ноль. А компонента вдоль $\hat{y}$ равна $-M_0 c^2$, и её среднее:

$$\langle -M_0 \cos^2 \Delta\omega\tau \rangle = -\frac{M_0}{2} \neq 0.$$

Именно эта не исчезающая при усреднении компонента и наблюдается как стимулированное эхо через время τ после третьего импульса.

6. Двухмерные методы

Спектры ЯМР больших молекул сложны. В них много линий, мультиплеты перекрываются, и отнести их к конкретным ядрам трудно. Ситуацию можно сильно упростить, если регистрировать сигнал не как функцию одной задержки, а как функцию двух: $f(t_1, t_2)$. Двойное преобразование Фурье даёт спектр $F(\omega_1, \omega_2)$, в котором разные ядра (гомо- и гетероядерные пары) разнесены по двум осям, а связывающие их взаимодействия (J , химический сдвиг, ядерный эффект Оверхаузера) проявляются как отдельные пики. Для простоты будем считать $T_2 \rightarrow \infty$, то есть релаксацию при описании последовательностей не учитываем.

А. Гомоядерный COSY

Начнём с системы, в которой всего одно ядро, например протон в CHCl_3 . Обозначим его частоту ω_H и отстройку $\Delta\omega_H = \omega_H - \omega$. Последовательность COSY состоит из двух $\pi/2$ импульсов, разделённых переменным интервалом t_1 . Сигнал записывается в течение времени t_2 после второго импульса. Эксперимент повторяют много раз, каждый раз с новым значением t_1 (рис. 14.9).

Любой двумерный эксперимент строится по одной схеме из четырёх временных интервалов, которую называют PEMA по первым буквам слов подготовка (P), эволюция (E), смешивание (M) и детекция (D). За время подготовки система приводится в нужное состояние, за время эволюции t_1 намагниченность набирает фазу со своей частотой, импульс смешивания передаёт эту фазу другим ядрам, и в течение t_2 записывается сигнал.

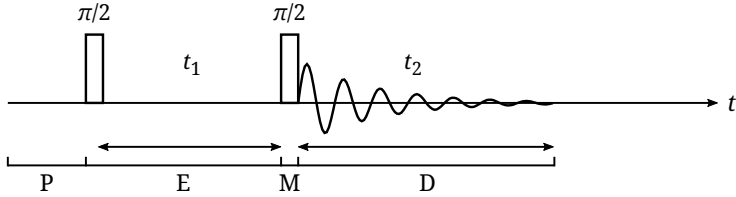


Рис. 14.9. Последовательность COSY и схема REMD, общая для любого двумерного эксперимента: подготовка (P), эволюция (E), смешивание (M), детекция (D).

Проследим за намагниченностью системы, обозначив для краткости $c_k = \cos \Delta\omega_H t_k$ и $s_k = \sin \Delta\omega_H t_k$, где $k = 1, 2$:

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ M_0 \end{pmatrix} \xrightarrow{\pi/2} M_0 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \xrightarrow{t_1} M_0 \begin{pmatrix} s_1 \\ c_1 \\ 0 \end{pmatrix} \xrightarrow{\pi/2} M_0 \begin{pmatrix} s_1 \\ 0 \\ -c_1 \end{pmatrix} \xrightarrow{t_2} M_0 \begin{pmatrix} s_1 c_2 \\ -s_1 s_2 \\ -c_1 \end{pmatrix}.$$

Регистрируется поперечная намагниченность, поэтому сигнал имеет вид:

$$s(t_1, t_2) \sim \sin \Delta\omega_H t_1 \cdot \cos \Delta\omega_H t_2.$$

Ключевым моментом является то, что амплитуда сигнала, записанного за время t_2 , промодулирована частотой того же ядра за время t_1 . Двухмерный спектр является двойным преобразованием Фурье:

$$F(\omega_1, \omega_2) \sim \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} s(t_1, t_2) e^{-i\omega_1 t_1} e^{-i\omega_2 t_2} dt_1 dt_2,$$

причём каждая экспонента в нём даёт дельта-функцию:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega_0 t} e^{-i\omega t} dt = 2\pi\delta(\omega - \omega_0).$$

Раскрывая произведение синуса на косинус через экспоненты, получаем:

$$\sin \Delta\omega_H t_1 \cdot \cos \Delta\omega_H t_2 \sim (e^{i\Delta\omega_H t_1} - e^{-i\Delta\omega_H t_1})(e^{i\Delta\omega_H t_2} + e^{-i\Delta\omega_H t_2}).$$

Далее берём двумерное преобразование Фурье и оставляем только физические частоты $\omega_1, \omega_2 > 0$:

$$\delta(\omega_1 - \Delta\omega_H)\delta(\omega_2 - \Delta\omega_H).$$

В спектре получается единственный пик с одинаковыми координатами по обеим осям, то есть лежащий на диагонали.

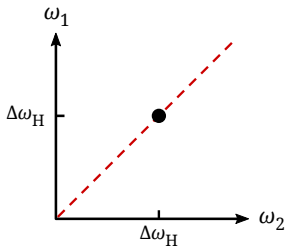


Рис. 14.10. Двухмерный спектр COSY системы из одного ядра. Единственный пик на диагонали $\omega_1 = \omega_2$.

Для одного ядра в двумерном спектре новой информации нет. Полученный пик просто повторяет положение линии в обычном спектре (рис. 14.10). Новая информация возникает в системах с большим числом ядер. Рассмотрим АХ систему. В обычном спектре она даёт два дублета: линии на частотах $\Delta\omega_A \pm J/2$ и $\Delta\omega_X \pm J/2$. За время эволюции каждая компонента набирает фазу со своей частотой, а импульс смешивания передаёт часть намагниченности с ядра А на ядро Х и обратно. Это возможно именно потому, что ядра связаны константой J . В результате появляются пики с разными координатами по осям ω_1 и ω_2 .

Полный спектр АХ системы содержит четыре группы по четыре пика. Нарисуем его упрощённо, помечая каждый мультиплет всего одной точкой. В этом случае на диагонали спектра остаются два пика (одномерный спектр), а вне диагонали — два кросс-пика (рис. 14.11).

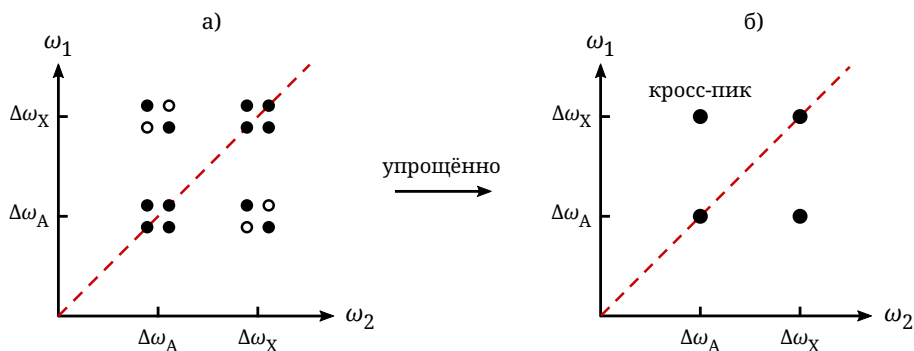


Рис. 14.11. Гомоядерный COSY АХ системы: а) полная картина из четырёх групп по четыре пика; б) упрощённое изображение. Диагональные мультиплеты синфазны, кросс-пики антифазны по обеим осям — светлый кружок отвечает противоположному знаку. Кросс-пики появляются только у ядер, связанных константой J .

Именно кросс-пики и являются новой информацией метода COSY. Они прямо указывают, какие ядра связаны спин-спиновым взаимодействием, то есть какие фрагменты молекулы соседствуют друг с другом. Интерпретация становится намного проще, но время регистрации существенно возрастает: приходится записывать целый «набор» одномерных спектров, варьируя t_1 .

► Почему кросс-пики антифазны

Кросс-пик возникает из намагниченности, перешедшей за время смешивания с одного ядра на другое. Перенос идёт через антифазное состояние. Компоненты дублета ядра А, отвечающие двум ориентациям соседа Х, направлены противоположно. Поэтому знак соседних компонент кросс-пика чередуется по обеим осям, а диагональный пик синфазен. Если ширина линии превышает J , соседние компоненты компенсируют друг друга и кросс-пик пропадает.

В качестве примера на рисунке 14.12 показан спектр COSY пропилацетата.

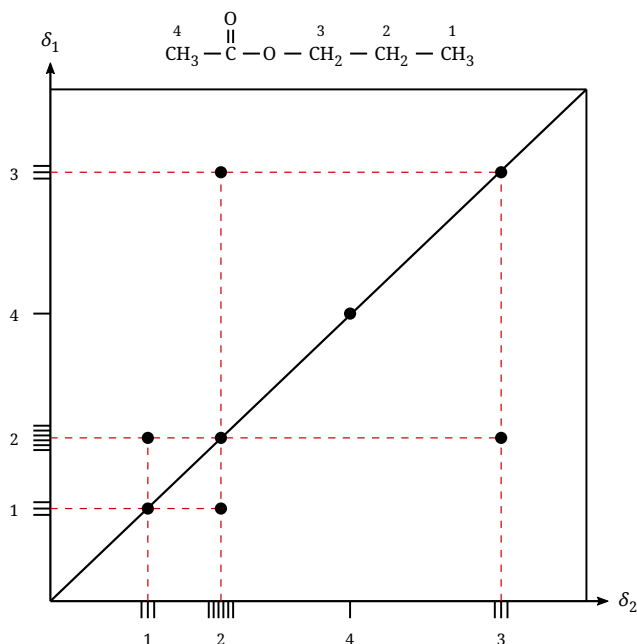


Рис. 14.12. Спектр COSY пропилацетата. На диагонали расположены четыре сигнала одномерного спектра. Кресс-пики связывают группы 1–2 и 2–3, то есть соседние звенья пропильной цепи. Ацетильная группа 4 кресс-пигов не имеет, поскольку у неё нет соседей с магнитными ядрами.

Б. Другие двумерные методы

Меня импульс смешивания, можно выбирать, какое именно взаимодействие переносит намагниченность. На этом и основаны разные двумерные методы (рис. 14.13).

1) NOESY — в качестве смешивания используется задержка τ_m , за время которой намагниченность передаётся через ядерный эффект Оверхаузера. Кресс-пики связывают ядра, близкие в пространстве (примерно до 5 Å), независимо от того, через сколько связей они разделены.

2) TOCSY — полная корреляционная спектроскопия. Вместо импульса смешивания подаётся длинный блокирующий импульс (spin-locking), и намагниченность растекается по всей цепочке связанных константой J ядер. Кресс-пики связывают все ядра одного спинового фрагмента, а не только ближайших соседей.

3) EXSY — то же самое, что NOESY по последовательности, но кресс-пики означают химический обмен. Ядро за время τ_m успело перейти из одного положения в другое.

4) Гетероядерный COSY — импульсы подаются на двух разных частотах, отвечающих разным ядрам, например ^1H и ^{13}C . Эволюция идёт на протонной частоте, а детекция

на углеродной, так что по одной оси спектра отложены протонные частоты, а по другой — углеродные. Кросс-пик показывает, какой протон сидит на каком углероде.

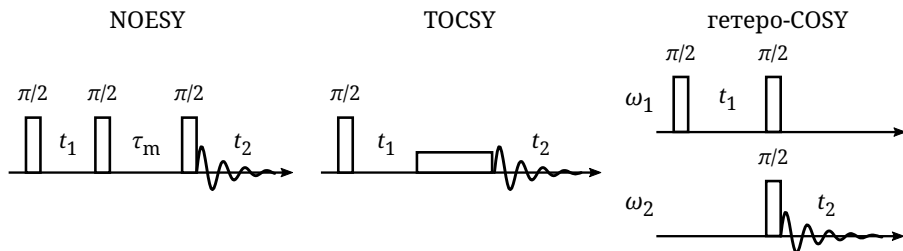


Рис. 14.13. Импульсные последовательности двумерных методов: NOESY, TOCSY и гетероядерный COSY. Последовательность EXSY совпадает с NOESY и отличается только физическим смыслом кросс-пиков.

Список литературы

- [1] В. И. Минкин, Б. Я. Симкин, и Р. М. Миняев, *Теория строения молекул*. Ростов-на-Дону: Феникс, 1997.
- [2] И. Б. Берсукер, *Электронное строение и свойства координационных соединений: Введение в теорию*, 3-е изд. Ленинград: Химия, 1986.
- [3] P. Atkins и R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, 5-е изд. Oxford: Oxford University Press, 2010.
- [4] P. R. Bunker и P. Jensen, *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, 2-е изд. Ottawa: NRC Research Press, 1998.
- [5] Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика. Нерелятивистская теория*, 4-е изд. Москва: Наука, 1989.
- [6] J. R. Morton и K. F. Preston, «Atomic parameters for paramagnetic resonance data», *Journal of Magnetic Resonance*, т. 30, сс. 577–582, 1978.