

Элементы строения вещества

Курс лекций для студентов 3 курса, ХФ, ТГУ, 2016 (25-32 недели).

(Часть I. Физические методы исследования (ФМИ) строения вещества.

Кузнецова Р.Т., дф-мн, профессор кафедры физической и коллоидной химии.

Лекция 1, (16.02.2016).

Проблема, изучаемая в курсе ФМИ: Одна из фундаментальных проблем естественных наук (физики, химии) связана с изучением взаимосвязи структуры вещества со свойствами и является предметом науки о строении вещества. Взаимодействия электромагнитных полей, излучений, потоков частиц с веществом, в результате которых проявляются определенные свойства, позволяют, благодаря достижениям современной физики, определять эту взаимосвязь с высокой точностью и представляют проблему, изучаемую в курсе ФМИ. В зависимости от типа «поля» существуют различные методы получения информации.

Цель курса: Научиться методам получения информации о строении вещества на разных уровнях (атомном, молекулярном, комплексообразующем, нано-, микро- и т.д.) с анализом возможностей каждого метода – точности (погрешность, разрешающая способность), чувствительности (наименьшее количество, определяемое данным методом), их доступности и т.п. с возможностью последующего выбора нужного метода.

Задачи методов:

1. **Элементный анализ** (качественное определение и количественное обнаружение химических элементов, из которых состоят молекулы, либо микрочастицы вещества): хроматография, спектральный эмиссионный анализ, масс-спектрометрия.
2. **Определение геометрии молекул**, комплексов (размеры –длины связей, углы между связями и т.п.): колебательная, вращательная спектроскопия, дифракционные методы исследования, зондовая микроскопия и нанометрия.
3. **Определение электронной структуры молекул, радикальных частиц:** электронная спектроскопия, люминесценция, резонансные методы.

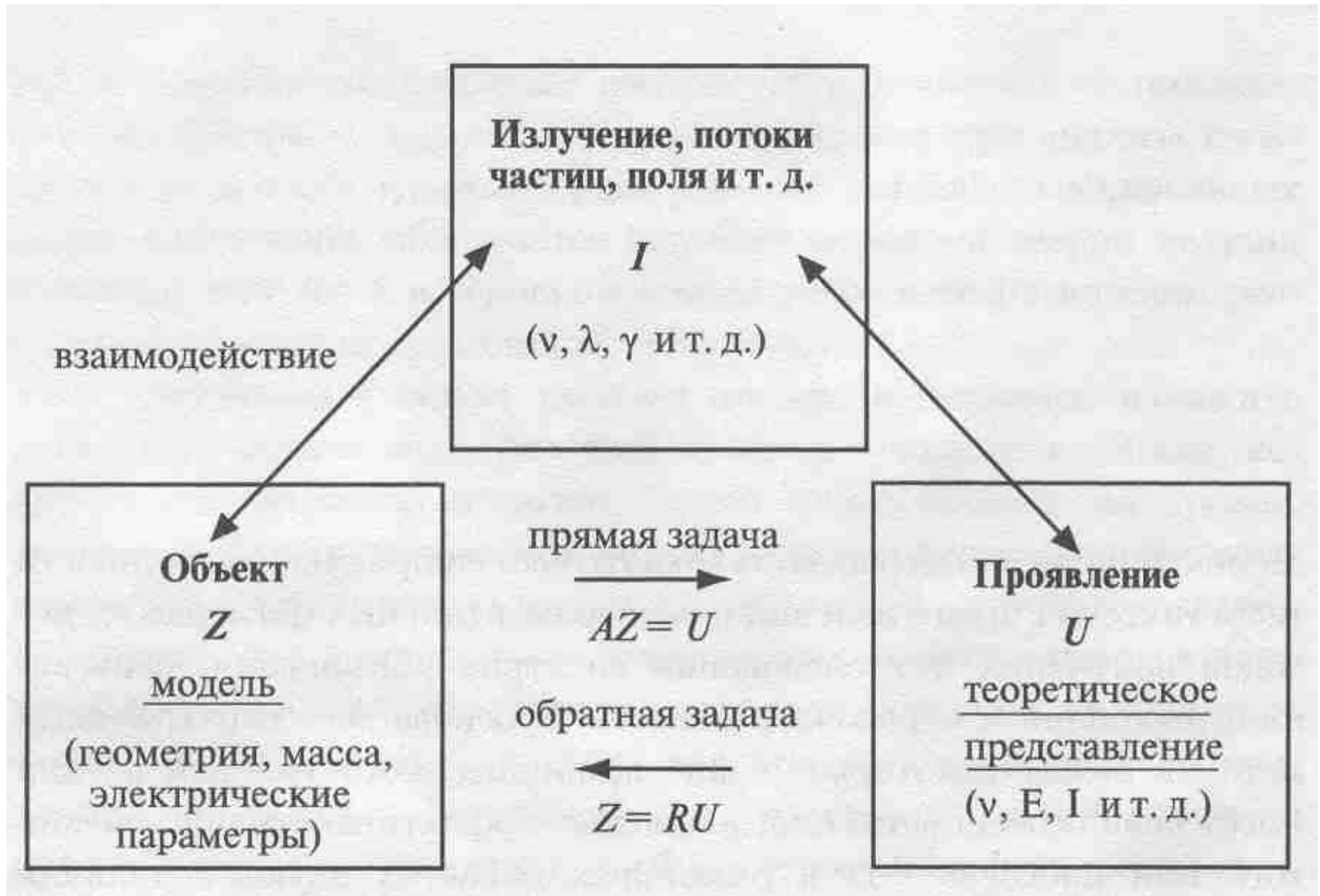
Список литературы

- Обязательная:
- 1. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. М:Мир. АСТ. 2003, 683 с, 2004.
- 2. Пентин Ю.А., Курамшина Г.М. Основы молекулярной спектроскопии. М.«МИР». БИНОМ. Лаборатория знаний. 2008. 398 с.
- 3. Бахшиев Н.Г. Введение в молекулярную спектроскопию. Л: ЛГУ 1974, 1978, 215 с.
- 4. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Люминесценция и ее измерение. М: МГУ, 1989, 255 с.
- 5. Трофимова Т.И. Оптика и атомная физика: законы, проблемы, задачи. М. «Высшая школа» 1999. (с.238-244).
- 6. Кнорре Д.Т., Крылова Л.Ф., Музыкантов В.С. Физическая химия. М: «Высшая школа». 1981, (с.159-164).
- 7. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию. М: БИНОМ, 2005. 135 с.
- 8. Хартман У. Очарование нанотехнологии. М: БИНОМ, 2008.173 с.
- 9. Балабанов В. Нанотехнологии. Наука будущего. М: ЭКСМО, 2009. 247с.
- 10. Презентация курса лекций: Кузнецова Р.Т. «ФМИ в строении вещества».

Дополнительная

1. Кизель В.А. Практическая молекулярная спектроскопия. М: МФТИ. 1998, 255 с.
- 2. Сидоренко В.М. Молекулярная спектроскопия биологических сред. М: «Высшая школа». 2004. 190 с.
- 3. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. Л: Наука. 1967. 616 с.
- 4. Шипунов Б. П. Строение вещества. Ч.1. Барнаул: Алтайский ГУ, 2007, 218 с.
- 5. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. Пер. с англ. М. Техносфера. 2005. 334 с.
- 6. Г.С.Лансберг. Оптика, М. «Физматлит», 2003, с.699-750
- 7. Доменикано А., Харгиттай И. Молекулярные структуры. М. "Мир", 1997.
- 8. Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье КР и ИК спектры полимеров. М. "Физматлит", 2001.
- 9. Миронов А.В., С.А.Янковский. Спектроскопия в органической химии М. Химия, 1985.
- 10. Дж. Лакович. Основы флуоресцентной спектроскопии. М. «Мир», 1986. 496 с.

Общая схема фундаментального исследования



ПЗ: оператор A действует на Z , получаем набор проявлений U

ОЗ: надо найти оператор $R=A^{-1}$, чтобы из U найти Z –структурные параметры объекта

Прямая и обратная задачи методов

- Прямая – нахождение свойств, соответствующих данной структуре (задача всегда корректная):
 - $AZ=U$
- A-оператор (прибор)
- Z – параметры вещества (масса атома, длина связи, распределение электронной плотности)
- U – свойства (спектры, дифракционные картины, проводимость и т.п.)
- Всегда (имея нужный прибор) можно определить свойства U, т.е. изменение Z под действием A, они будут точно характеризовать существующую структуру – решение единственное, т.е. прямая задача корректная.

Обратная задача: по полученным свойствам (U) надо определить неизвестную структуру (Z): $R(U) \rightarrow A^{-1}(U) \rightarrow Z$

Обратная задача не всегда корректна: (математически решить обратную задачу можно корректно, если:

- 1. решение существует вообще, т.е. существует оператор $R=A^{-1}$
- 2. решение должно быть единственным
- 3. решение должно быть устойчивым (непрерывность R)
- Физически это означает, что
- 1. при решении обратной задачи надо знать свойства оператора A (принцип действия, точность, чувствительность метода), чтобы найти ему обратный: $R=1/A$ (т.е. интерпретировать полученные результаты, связав структурный параметр с измеренной величиной);
- 2. число уравнений (методов) должно быть достаточным, т.е. измерять свойства надо несколькими методами, нельзя определить длину связи в молекуле, только имея вращательный спектр, нужны еще другие данные (например, приведенная масса молекулы);
- Единственность решения связана с возможностью совпадения значений параметра, определенного разными методами, и понятием **характеристического времени** метода.
- 3. Устойчивость решения связана с проблемами **точности и чувствительности** используемых приборов: значения параметров, полученные в эксперименте, должны отличаться от истинных на малую величину, чтобы можно было найти A^{-1} , если отличия велики, оператор будет ошибочный, т.е. неправильно определена структура.

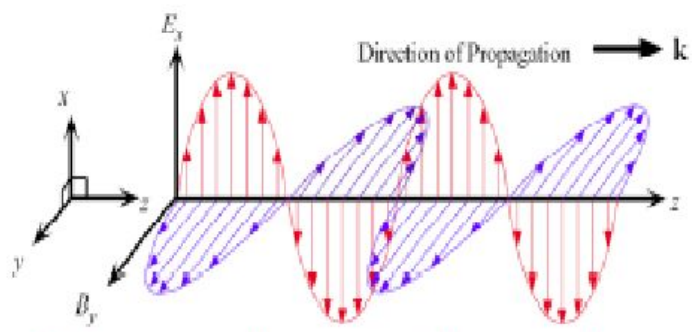
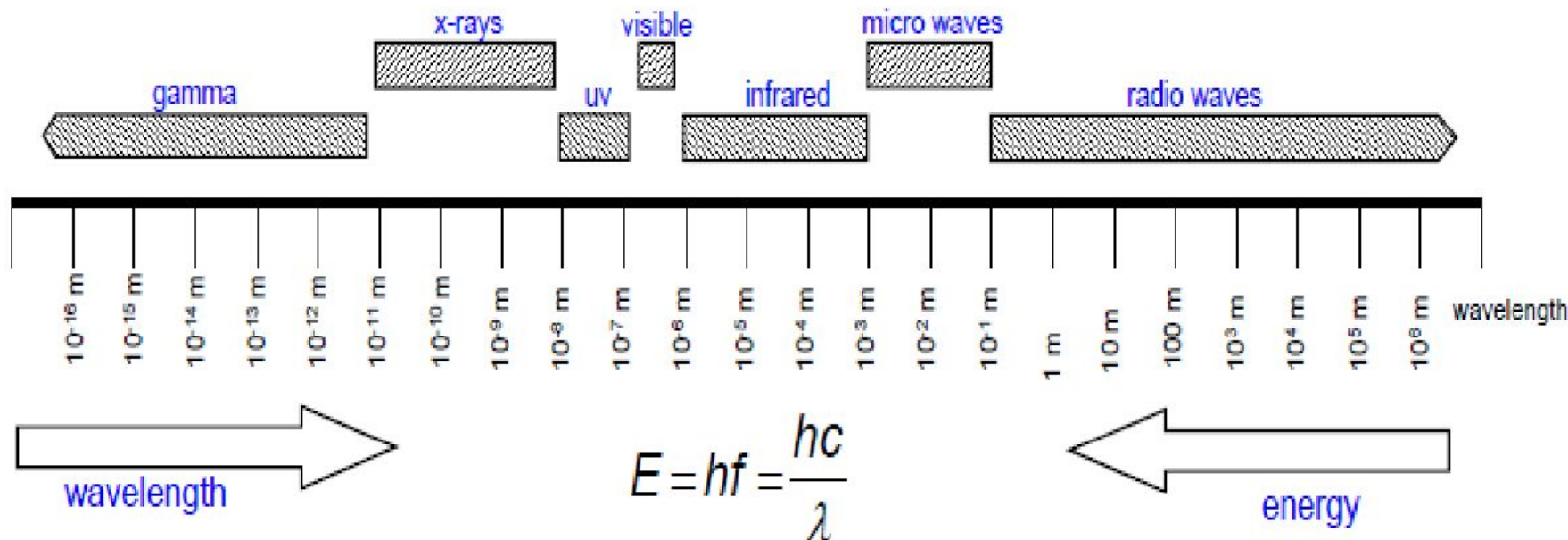
Общие характеристики методов исследования

- 1. **Спектроскопические**: основаны на взаимодействии внешнего электромагнитного излучения с **собственными (разрешенными)** энергетическими состояниями вещества (постулаты Бора): $E_0, E_1 \dots$ и т.д.: (**вращательные, колебательные, электронные**), в результате которого возникает спектр. $\Delta E = h\nu$, $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж-с
- Спектр – зависимость какого-либо проявляющегося физического свойства (интенсивности, тока, степени поляризации и т.п.) от какого-либо параметра действующего электромагнитного поля (частоты, длины волны, энергии кванта и т.п.)
- 2. **Резонансные**: возникновение **резонансного спектра** основано на взаимодействии внешнего электромагнитного излучения определенной области спектра с **резонансными** энергетическими состояниями, возникающими в веществе вследствие взаимодействия другого внешнего поля – например, магнитного - со спинами, т.е. собственными магнитными моментами ядер – **ЯМР**, или электронов - **ЭПР**.
- ЯКР**-расщепление ядерного энергетического уровня возникает при взаимодействии квадрупольного момента ядра, когда дипольный момент ядра=0, с неоднородным распределением электронной плотности вблизи этого ядра, т.е. образуются резонансные состояния. В **ЯГР** возникает резонанс при совпадении $\Delta\nu_{отд} = (\nu_{погл} - \nu_{изл})/2$ и доплеровского смещения $\Delta\nu_{допл}$ **излучающих движущихся источников ядерного гамма-излучения.**

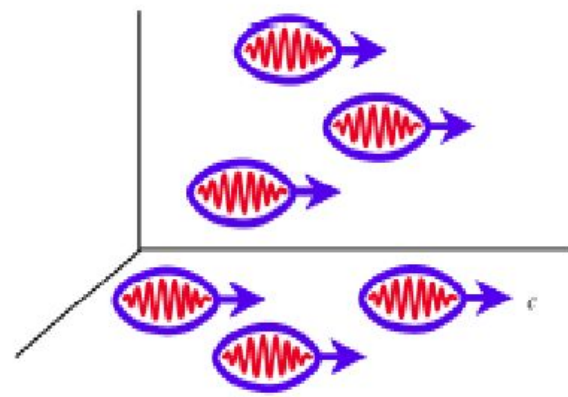
Общие характеристики методов исследования

- 3. **Дифракционные:** основаны на дифракции (упругом рассеянии эл.магнитных волн) рентгеновского излучения, пучков электронов, нейтронов и.т.д. на исследуемых структурах: ядрах, электронах - в результате чего возникают вторичные волны, при интерференции которых с первичными образуется **дифракционная картина**. На основании дифракционной картины и теоретических оценок можно определить структурные параметры вещества (кристалла).
- 4. **Другие:** *Масс-спектрометрия* – основана на распределении **молекулярных ионов** по массам в электромагнитных полях;
- *определение дипольных моментов* молекул основано на изменении электрического поля под влиянием вещества с определенной диэлектрической проницаемостью, связанной с дипольным моментом молекул, образующих это вещество;

Шкала электромагнитных волн и представление излучения как потока фотонов



Photon propagation as an electromagnetic wave



Representation of Light as a stream of Photons

Спектроскопические и резонансные методы в шкале электромагнитных волн

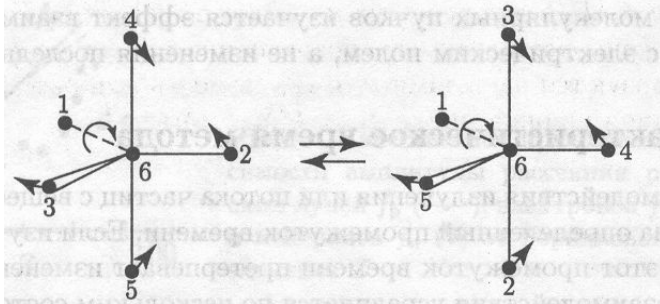
Вид спектра	ЯГР	Рент-ген.	Фото-электрон.	Электронные	Колеб. (ИК)	Вращат.	ЭПР	ЯМР	ЯКР
Частота излучен., $\nu=c/\lambda$, (с ⁻¹)	10^{18} - 10^{21}	10^{17} - 10^{18}	10^{14} - 10^{17}	10^{14} - 10^{16}	10^{12} - 10^{14}	10^{10} - 10^{12}	10^9 - 10^{11}	10^7 - 10^8	10^6 - 10^9
Длина волны излучен., $\lambda =c/\nu$	$\cong 1$ -3 пм	0.3-3 нм	3-700 нм	100-10 00 нм+10 5 10^4 см ⁻¹	3мкм- 0.3 мм= 3300- 33 см ⁻¹	0.03-3 см 0.3-30 мм	3-30 0 мм	3-30 м	0.3-300 м
Ед.измер.	мм/с	эВ, нм	нм, эВ 1эВ= 1240 нм	нм, см ⁻¹ эВ,1эВ =8065 см ⁻¹	ТГц, см ⁻¹	ГГц	МГц ГГц	МГц	десятки МГц

Характеристическое время метода

- Для получения правильных данных о строении вещества необходимо учитывать **характеристическое время метода исследования – время взаимодействия излучения с исследуемой структурой**.
- Важно выбрать такой метод, чтобы за время взаимодействия электромагнитного поля с веществом его структура не изменилась**. Например, для PF_5 характерно псевдовращение Берри – внутримолекулярный переход от одной конфигурации к другой. Структура этой молекулы, установленная по спектрам ЯМР, отличается от результатов, полученных методом электронографии (дифракция электронов) или электронной спектроскопии, но решение обратной задачи корректно, поскольку **характеристическое время этих методов различается**.
- Понятие характеристического времени метода вытекает из **принципа Гейзенберга**:

неопределенности) : $\Delta E \Delta t \geq h/2\pi$,

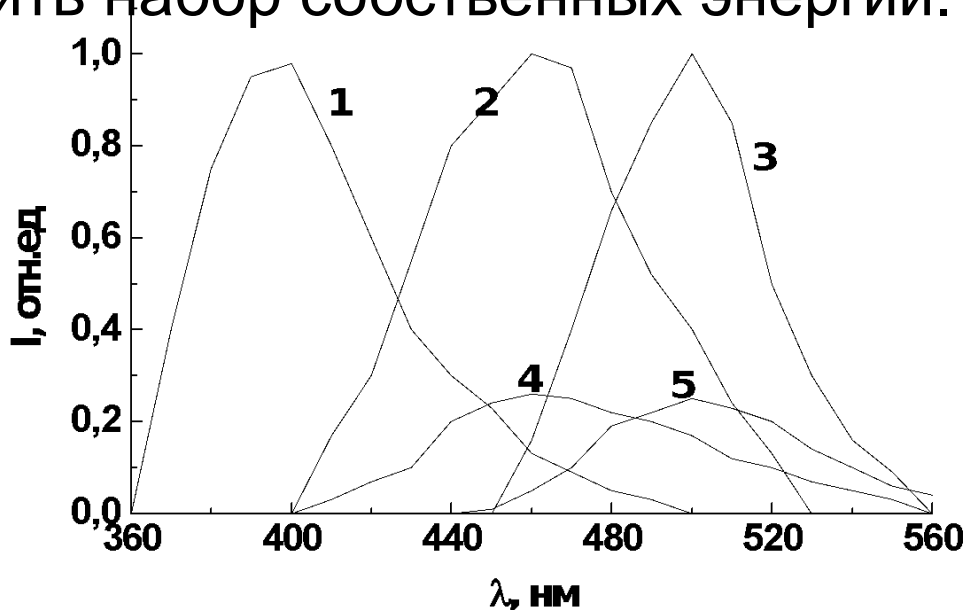
$$E = h\nu, \quad \Delta t \geq (h/2\pi)/h\nu \geq 1/(2\pi \nu) \geq \lambda / 2\pi c,$$



- т.е. чем больше частота электромагнитного поля, которым исследуется вещество, тем меньше характеристическое время метода. Поэтому при исследовании методом электронографии ($\lambda = 1 \text{ пм}$) псевдовращение не успевает осуществиться ($\Delta t = 5 \cdot 10^{-22} \text{ с}$), мы видим структуру №1, а при измерении методом ЯМР ($\lambda = 5 \text{ м}$) структура успевает измениться до №2 (характеристическое время $\geq 3 \cdot 10^{-8} \text{ с}$).
- В зависимости от задачи следует выбирать нужный метод, для которого **характеристическое время ($\Delta t \geq 1/2\pi \nu$) определяется как величина, обратно пропорциональная частоте квантовых переходов системы (частоте взаимодействующего с объектом электромагнитного излучения), которая может этим методом исследоваться**.

Спектроскопические методы:

- $\Delta E = E_1 - E_2 = h\nu = hc/\lambda$; E_1 и E_2 = собственные энергетические состояния системы, ν и λ частота и длина волны электромагнитного излучения; спектр – зависимость интенсивности поглощения (излучения) от длины волны (или $1/\lambda$) воздействующего электромагнитного излучения, т.е. получая спектр, можно определить набор собственных энергий.



Дифракционные методы.

Дифракция электромагнитного излучения I_0 на двухатомной молекуле

- Дифракционная картина обусловлена волновыми свойствами излучения и потока частиц. Из **уравнения де Бройля для потока частиц: $\lambda = hc/E = h/(mv)$** , где mv – масса и скорость частицы, определяется длина волны потока частиц.
- При $\lambda \approx r \ll R$, где r – расстояние между атомами исследуемого вещества, а R – расстояние до экрана, можно наблюдать **дифракционную картину** интерферирующих волн: падающей на вещество $-I_0$, и рассеянной $-I_p$: чередование темных и светлых полос.

Разность хода $= \Delta(C) = OB - AO'$; $\Delta(C) = r(\sin \alpha_1 - \sin \alpha_2) = n\lambda$ – условие максимума интерференционной картины – светлая полоса;

$\Delta(C) = r(\sin \alpha_1 - \sin \alpha_2) = (2n+1)\lambda/2$ – условие минимума – темная полоса. Для определения соотношения r и λ :

$\lambda = (r/n)(\sin \alpha_1 - \sin \alpha_2)$; чтобы получилась интерференц. картина, т.к. $(\sin \alpha_1 - \sin \alpha_2)/n < 1$; надо $r > \lambda$.

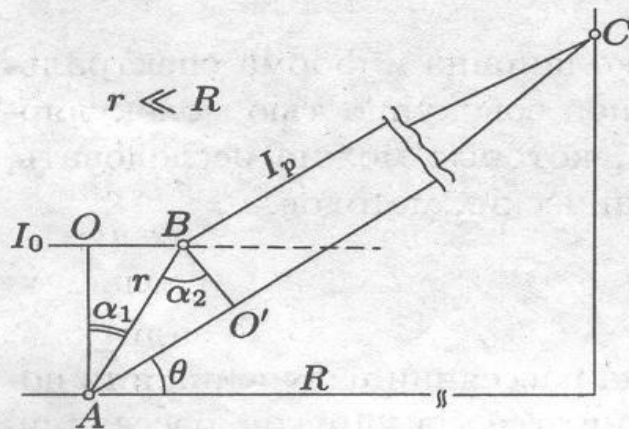


Рис. 2. Схема дифракции падающей волны I_0 на двух центрах рассеяния A и B , расстояние между которыми равно r :

отрезки BO и AO' – проекции AB на направления падающего I_0 и рассеянного I_p лучей; R – расстояние от центра A до плоскости регистрации дифракционной картины; θ – угол рассеяния; C – точка регистрации

Резонансные методы: спектры ядерного магнитного резонанса (**ЯМР**), ядерного квадрупольного резонанса (**ЯКР**), электронного парамагнитного резонанса (**ЭПР**), ядерного гамма-резонанса (**ЯГР**)

- **Резонансные**, потому, что получаются в результате **резонанса** (совпадения энергии кванта) внешнего электромагнитного поля и расщепления собственных энергетических уровней при взаимодействии собственного спина с внешним магнитным полем.
- **Спектры ЯМР** существуют в магнитном поле только для элементов, ядра которых имеют собственный магнитный момент (спин) отличный от 0 (H, Li, Be, B, F, K – **нечетное масс. число, любой порядковый номер: $I=1/2, 3/2...$** ; или D, N – **четное массовое число, нечетный порядковый номер: $I=1, 2...$**).
- **Спектры ЭПР** можно получить для молекул и ионов, имеющих неспаренный электрон, т.е. суммарный спин электронов, отличный от 0 (комплексы переходных металлов, радикалы, триплетные состояния и т.п.).
- Эти методы тоже спектроскопические: спектры в **радиочастотном – ЯМР, ЯКР** и **микроволновом – ЭПР** диапазоне. Спектры ЯГР- гамма-диапазон (пикометры), но измеряются в мм/с.

Значение ФМИ

- Изучение ФМИ необходимо для:
- 1. Решения фундаментальных проблем химии – установления связи строения вещества с физико-химическими свойствами **для дальнейшего целенаправленного получения новых веществ с заранее заданными свойствами.**
- 2. Постановки новых задач, решение которых способствует развитию как теории химического строения, так и теории реакций. Например, энергия разрыва связи в молекуле H_2 больше, чем в H_2^+ , это согласуется с теорией, а в молекулах и ионах щелочных металлов – наоборот, что требует изучения.
- 3. Получения новых **экспериментальных** данных на нано- и субнаноуровне для современной теоретической и квантовой химии и развития нанотехнологий.

Современный уровень развития ФМИ

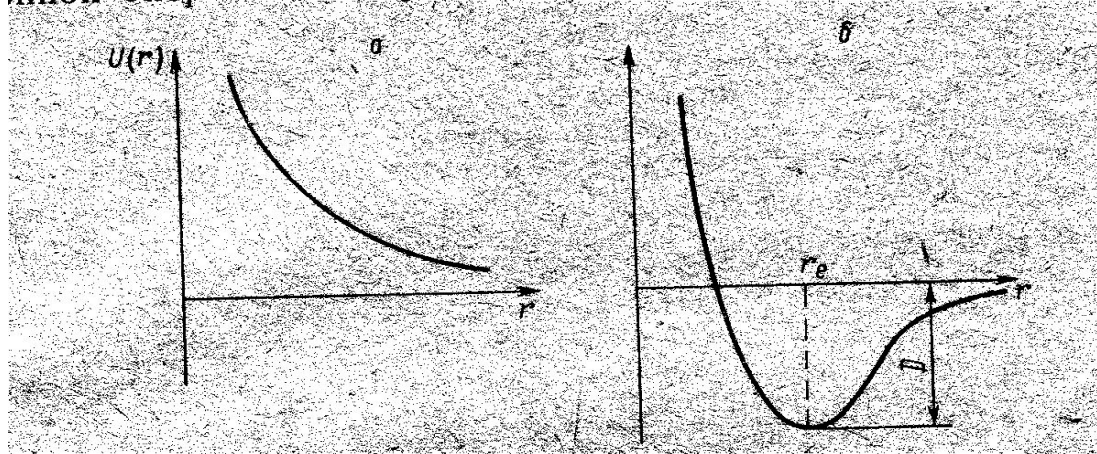
- 1. Уровень физических методов определяется использованием современного оборудования и переживает в настоящее время бурный прогресс, обусловленный развитием нанотехнологий.
- 2. Этот процесс начался еще в середине прошлого века с усовершенствования методов масс-спектрометрии, обусловленного потребностями ядерной физики и химии (открыт Дж.Томсоном, развит Ф.Астоном, А.Демпстером).
- 3. Явление ЭПР в 1944 г. было открыто Е.К.Завойским, профессором Казанского университета. Метод ЯМР (ПМР) разработали американские физики Ф.Блох и Э.Парселл 1946 г.
- 4. Открытие эффекта комбинационного рассеяния (КР) было совершено в первой половине прошлого века нашими учеными Л.Мандельштамом и Г.Ландсбергом и индийским ученым Ч.Раманом. Резонансное КР открыто Шорыгиным П.П.
- 5. Существенно увеличилась значимость этих открытий с созданием оптических квантовых генераторов - лазеров, за разработку которых в 1956 получили Нобелевскую премию Н.Г.Басов, А.М.Прохоров и Ч.Таунс, а в 2002 г. - Ж.И.Алферов (разработка ПП-гетероструктур для ПП-диодов и лазеров).
- 6. Идея создания вещества методом «поштучной атомарной» сборки (Р.Фейнман, 1959), в настоящее время начало реализации (фуллерены, графены), (создание «нанофабов»). (А.Гейм, К.Новоселов 2010) нобелевская премия за графен. Компьютеризация исследований, создание первых сканирующих атомно-силовых микроскопов для визуального изучения поверхности с точностью до 0.4 нм (корпорация IBM, 1986).

Перспективы развития ФМИ

- 1. Усовершенствование лазеров для дальнейшего применения в исследовании фотохимии и производстве (практически не использованы такие качества как когерентность и поляризация излучения).
- 2. Использование современных технологий и новых материалов для визуализации микро- и нанообъектов в реальном времени и масштабе с высоким разрешением (1 А) на экране компьютерного монитора.
- 3. Создание измерительно-производственных комплексов, позволяющих синтезировать новые материалы с одновременным контролем их качества на молекулярном и нано-уровне («нанолабы+нанофабы»).
- 4. Дальнейшая компьютеризация экспериментальных и теоретических исследований строения вещества.

Методы вращательной спектроскопии: ($\lambda=30 \text{ мм} - 30 \text{ мкм}$), ($\nu=c/\lambda=10^3\text{-}10^5 \text{ МГц}$)

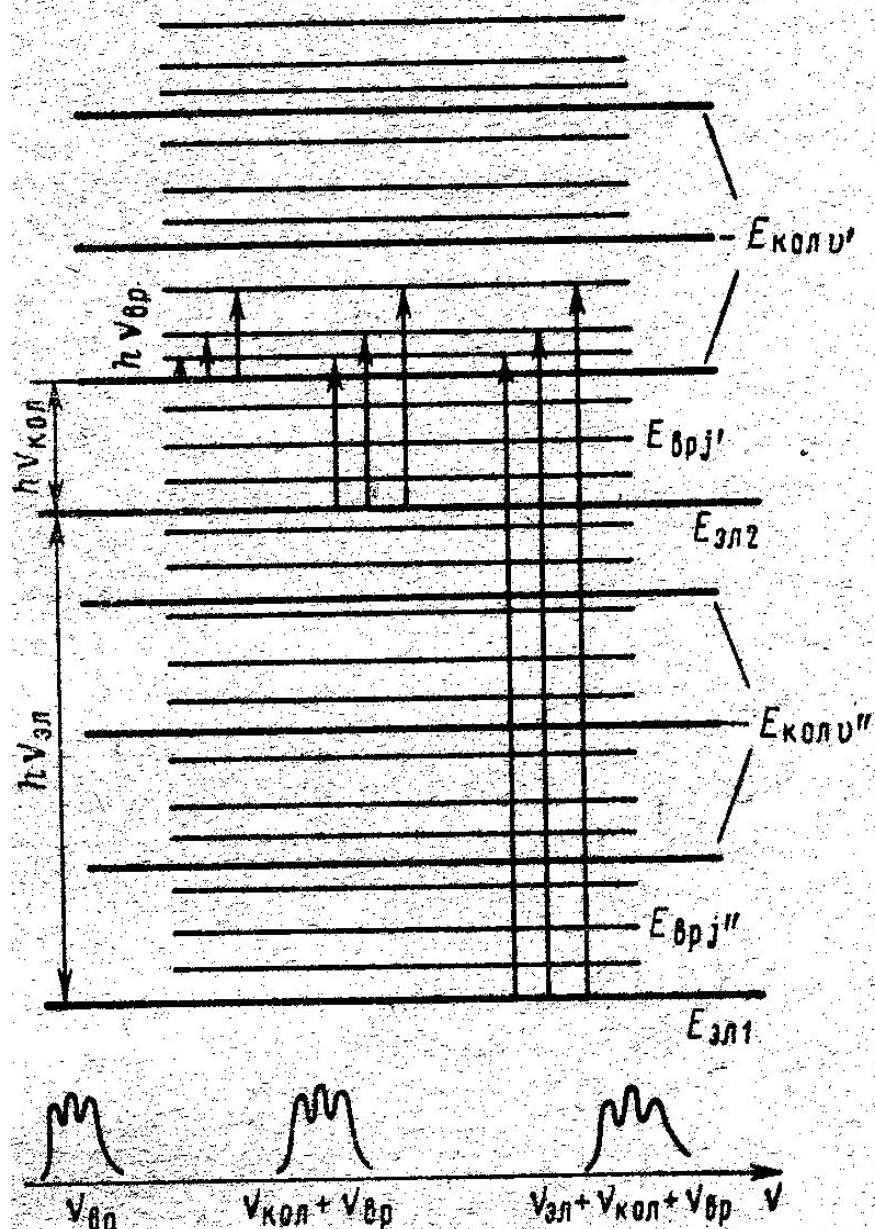
- Методы основаны на взаимодействии **энергии внешнего электромагнитного поля $E=h\nu$** с внутренней энергией молекулы, ее **собственными** энергетическими состояниями: в квантовой системе **разрешены** состояния, определяемые набором 4 квантовых чисел: n, l, m, s



$$E_{\text{внутр}} = E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вр}} + E_{\text{эл,кол}} + E_{\text{кол,вр}} + E_{\text{эл,вр}}$$

- Согласно приближению Борна-Оппенгеймера и Хартри-Фока: $E_{\text{эл,кол}} + E_{\text{кол,вр}} + E_{\text{эл,вр}} \ll E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вр}}$; Квантовая система имеет собственную энергию, которая определяется при решении уравнения Хартри-Фока: $E_{\text{эл}} : E_{\text{кол}} : E_{\text{вр}} \approx 1:10^{-2}:10^{-5}$
- Т.о., энергия эл.магнитного поля сообщается квантовой системе, в результате чего система переходит из одного разрешенного состояния в другое: $\Delta E = h\nu = \Delta(E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вр}}) = \Delta E_{\text{эл}} + \Delta E_{\text{кол}} + \Delta E_{\text{вр}} = h\nu_{\text{эл}} + h\nu_{\text{кол}} + h\nu_{\text{вр}}$; возникает спектр: зависимость интенсивности перехода от частоты воздействующего эл-магнитного поля.
- $h\nu_{\text{эл}}$: $1/\lambda = 1/1000 - 1/200 \text{ нм} = 10000 - 50000 \text{ см}^{-1}$ – электронная спектроскопия
- $h\nu_{\text{кол}}$: $1/\lambda = 200 - 5000 \text{ см}^{-1}$ – колебательная спектроскопия
- $h\nu_{\text{вр}}$: $1/\lambda = 0.03 - 100 \text{ см}^{-1}$ – вращательная (микроволновая) спектроскопия

Образование электронно-колебательно-вращательного спектра



Поскольку $E_{эл} : E_{кол} : E_{вр} \approx 1 : 10^{-2} : 10^{-5}$, в каждой квантовой системе существует набор электронных состояний: $E_{эл}$ от 10000 – 50000 см^{-1} . Каждому электронному состоянию соответствует набор колебательных энергетических уровней;

Каждому колебательному состоянию соответствует набор вращательных энергетических уровней;

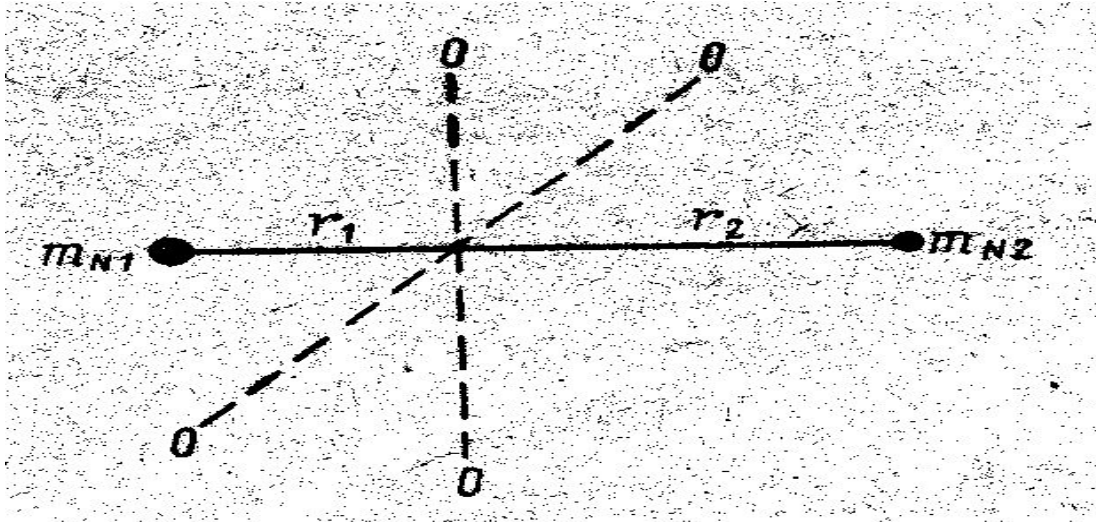
Переходы между состояниями образуют спектр:

При $\Delta E_{эл} = 0$ и $\Delta E_{кол} = 0$, но $\Delta E_{вр} \neq 0$: вращательный спектр; 33300 нм

При $\Delta E_{эл} = 0$, но $E_{кол} \neq 0$ и $\Delta E_{вр} \neq 0$: колебательно-вращательный спектр; 3000 нм

При $\Delta E_{эл} \neq 0$, $E_{кол} \neq 0$ и $\Delta E_{вр} \neq 0$: электронно-колебательно-вращательный спектр; 200 нм

Вращательные спектры двухатомных молекул (модель жесткого ротатора)



- $\Delta E_{\text{эл}} = 0$; $\Delta E_{\text{код}} = 0$; $\Delta E_{\text{вр}} \neq 0$;
- $E = E_{\text{вр}} = m_1 u_1^2 / 2 + m_2 u_2^2 / 2 = m_1 r_1^2 \omega^2 / 2 + m_2 r_2^2 \omega^2 / 2 = (\omega^2 / 2)(m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2) = I_M^{\text{вр}} (\omega^2 / 2) = J^2 / 2I_M$; поскольку:
- линейная скорость: $u_1 = r_1 \omega$, $u_2 = r_2 \omega$, где ω - угловая скорость; вводится понятие:
- равновесное расстояние: $r_e = \sum r_i$; приведенная масса: $M = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$; т.е.
- момент инерции: $I_M = \sum m_i r_i^2 = M r_e^2$; $J = I_M \omega$ - момент количества вращательного движения, тогда: $E_{\text{вр}} = J^2 / 2I_M$
- $J = I_M \omega$ - момент количества движения, в квантовой системе может принимать только определенное значение - квантуется:
- $J^2 = (h^2 / 4\pi^2) \times j(j+1)$, где
- $j = 0, 1, 2, \dots$, - вращательное квантовое число;
- тогда квантуется и энергия: $E_{\text{вр}} = [h^2 / (I_M 8\pi^2)] \times j(j+1) = h\nu_{\text{вр}}$;