

Химический факультет
Кубанского государственного университета

**ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
ЧАСТЬ 2. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ**

Методические указания по курсу
"Физические методы исследования"

(для студентов химического факультета)

3368
~~3481/3~~
~~3370/5~~
3370/0

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
КУБАНСКОГО
ГОСУНИВЕРСИТЕТА

Краснодар 1999 г.

Печатается по решению учебно-методической комиссии химического факультета.

Представлено кафедрой общей и неорганической химии.

Составители: Н.Н. Буков, канд. хим. наук, доцент
Т.В. Костырина, канд. хим. наук, доцент
Д.Е. Абрамов, аспирант
А.Б. Фурсина, аспирант

Редактор: В.Т. Панюшкин, док. хим. наук, профессор

Предисловие редактора

В настоящее время физические методы исследования веществ получили большое развитие и применение в решении основных задач химии по идентификации, в установлении химического строения вещества и в изучении связи физических и химических свойств веществ с их химическим строением.

Университетский курс для химиков "Физические методы исследования" необычайно широк: рассматривается теория взаимодействия излучения (в общем плане) с молекулой, обладающей заданными свойствами (равновесной геометрией, энергией, силовым полем и т.д.), решение прямой спектральной задачи. В свою очередь экспериментальные исследования ставят обратную спектральную задачу: по результатам взаимодействия излучения с молекулой определить ее характеристики и параметры.

Рассмотрение вышеуказанных вопросов может быть подтверждено данными различных, в первую очередь спектроскопических, методов. Естественно, что в каждом вузе имеется определенная ориентация (предпочтение) тем или иным методам. Настоящие учебно-методические разработки ориентированы на студентов Кубанского госуниверситета, в них излагаются основы физических методов, используемых на семинарских и лабораторных занятиях КубГУ.

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

1. Техника и методика спектрального эксперимента.

1.1. Основные элементы ИК- и КР- спектрометров.

Большинство спектрофотометров для ИК-области сконструировано так же, как приборы для более коротковолновой области спектра, но их оптическая часть изготовлена из других материалов [1]. Кроме того, в ИК-спектроскопии широкое применение получил тип приборов, работа которых основана на интерферометрии, - так называемые фурье-спектрометры (практически неприменяемые в УФ- и видимой областях спектра). Кратко рассмотрим отдельные элементы обычного спектрометра, предназначенного для исследования ИК-спектров поглощения.

Источники излучения. Идеальным источником для ИК-спектроскопии был бы монохроматический излучатель высокой интенсивности, непрерывно перестраиваемый в широком интервале длин волн. Таким источником мог быть перестраиваемый лазер. Однако, в настоящее время, использование лазеров в ИК-спектрофотометрах из-за сложности перестройки спектра генерации затруднено. Поэтому в ИК-спектроскопии используются источники с непрерывным спектром, приближающимся к излучению абсолютно черного тела. В ближней ИК-области применяется лампа накаливания с вольфрамовой нитью. В интервале длин волн от 1 до 30 мкм ($10\,000 - 333,3\text{ см}^{-1}$) используется штифт Нернста. Штифт Нернста нуждается в предварительном разогреве, но после достижения температуры красного каления он начинает проводить электрический ток, который и поддерживает необходимую температуру.

Другим источником излучения в ИК-спектроскопии является глобар. При длинах волн более 30 мкм относительная излучательная способность глобара выше, чем у штифта Нернста.

В дальней ИК-области ($<100\text{ см}^{-1}$) может быть использована ртутная лампа высокого давления, которая излучает в этом участке спектра лучше, чем накаленные нити или стержни.

В качестве источников излучения в КР-спектроскопии в основном применяются лазерные системы. Используются полупро-

водниковые лазеры, лазеры с переворотом спина, с использованием КР света и параметрические генераторы.

Оптическая система спектрометра служит для направления излучения по нужному оптическому пути. В ИК-спектрометрах почти никогда не применяются линзы, так как они имеют хроматическую aberrацию, и поэтому преломляющая оптическая система должна постоянно перестраиваться с изменением длины волны. По этой причине в этой области спектра в основном используются зеркала. Это параболическое зеркало (рис.1.а), которое используется в коллиматоре, и эллипсоидальное зеркало (рис.1.б), которое обычно применяется для фокусировки излучения на термоэлемент.

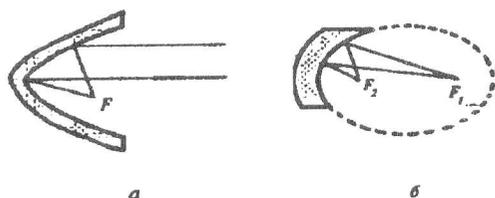


Рис. 1. Параболическое (а) и эллиптическое (б) зеркала с двумя фокусами F_1 и F_2 .

Все материалы, через которые должно проходить ИК-излучение, должны свободно пропускать его в нужном интервале длин волн. Некоторые материалы, используемые в ИК-спектрометрах, с указанием полосы пропускания приведены в табл.1. Большинство из них являются галогенидами щелочных металлов, которые мутнеют и разрушаются под действием влаги. В связи с этим приборы приходится изолировать от влаги.

Таблица 1. Материалы, прозрачные в ИК-области

Материалы	Интервал длин волн, мкм	Материал	Интервал длин волн, мкм
Стекло	0.40 – 0.60	Ge	1.8 - 23
Кварц	0.16 – 4.00	NaCl	0.2 - 25
LiF	0.12 – 9.00	KBr	0.25 – 40
CaF ₂	0.13 – 15.0	CsBr	0.55 – 40
Si	1.20 – 15.0	KPC-5	0.20 - 55

Приемники излучения. Приемники излучения делятся на две группы: фотонные и тепловые. В ИК-спектроскопии фотонные приемники используются очень редко, причем в основном применяются фотоприемники с внутренним фотоэффектом. Связано это с тем фактом, что фотонные приемники, работа которых основана на внешнем фотоэффекте, имеет «красную» границу (соответствующую частоте $\nu_{кр}$). Эта граница находится в ближней ИК-области, так как в этой части спектра энергия фотонов слишком низка, чтобы вызвать фототок в таких приборах. Большинство приемников с внутренним фотоэффектом (PbS, PbSe, InSb) во много раз чувствительнее тепловых, но они эффективны только в узкой спектральной области. Существуют полупроводниковые приемники, которые могут принимать излучение вплоть до 250 см^{-1} , однако для реализации этой возможности необходимо их охлаждение до температуры жидкого азота, а в некоторых случаях и жидкого гелия. По этой причине фотонные приемники не получили широкого распространения в ИК-спектроскопии.

Для исследования широкого спектрального диапазона обычно используют приемники теплового типа. Наиболее распространенными термическими приемниками ИК излучения являются *термопара* и *болометр*. Часто в качестве чувствительного элемента болометра используется *термистор*, который представляет собой сопротивление, изготовленное путем спекания нескольких оксидов металлов. Термистор обладает в пять раз большим, чем у платины, температурным коэффициентом сопротивления.

В качестве приемника ИК-излучения может быть использован так называемый *диэлектрический болометр*. Его чувствительным элементом являются материалы с сильной зависимостью диэлектрической постоянной от температуры.

Для изменения модулированной ИК-радиации наряду с болометрами используются *оптико-акустические приемники (приемники Голя)*. Приемник Голя обычно применяется в дальней ИК-области за пределами 50-100 мкм, так как он обладает хорошей поглощательной способностью в этой части спектра и имеет большие размеры в приемной части. Последнее очень

важно, так как для дальней ИК-области исследование проводится в широких щелях спектрального прибора.

В настоящее время широкое распространение в ИК-спектроскопии получили *пироэлектрические приемники*, характерной особенностью которых является то, что они реагируют не на температуру, а на ее изменение во времени. Эти приемники используются при исследовании модулированного ИК-излучения. Имея высокую скорость отклика, они регистрируют излучение, прерываемое с частотой 105 Гц, в то время как максимальная частота модуляции при использовании термопар или болометров составляет всего ~15-20 Гц.

Монохроматоры. В качестве диспергирующих систем в монохроматорах для ИК-области употребляются как призмы, так и дифракционные решетки. Однако в большинстве случаев для аналитических задач используются спектрометры с призмными системами. Для изготовления призм, прозрачных для ИК-излучения, главным образом применяются монокристаллы галогидных солей щелочных и щелочноземельных элементов. В таблице 2. приведены области прозрачности различных материалов, используемых для изготовления призм.

Таблица 2. Области применения призм

Материалы призм	Стекло	Кварц	CaF ₂	LiF	NaCl	KBr (CsBr)	CsJ
Интервал длин волн, мкм	ниже 2,86	ниже 3,5	2,4-7,7	2,5-5,9	2-15,4	9-26	10-50

Из этих материалов наиболее часто применяется каменная соль (NaCl), которая прозрачна вплоть до 15 мкм, однако для длин волн короче 5 мкм дисперсия соли очень низка, поэтому для коротковолновой области ИК-спектра при изготовлении призм применяются другие материалы. В частности хорошим материалом для этой области спектра являются флюорит (CaF₂) и фтористый литий (LiF). Для ближайшей ИК-области от границы видимого спектра до 2,5 мкм применяются призмы, изготовленные из стекла или кварца. Призмы из бромистого калия (KBr) использу-

ются главным образом в области 9-26 мкм. В области 9-20 мкм дисперсия KBr значительно ниже дисперсии NaCl. В области спектра 25-50 мкм в настоящее время применяют призмы из йодистого цезия (CsJ). При конструировании призмных монохроматоров для ИК-области чаще всего используют автоколлимационную схему Литтрова, основным преимуществом которой является удвоенная дисперсия, получаемая с помощью одной призмы, а также компактность и экономичность, обусловленные использованием одного и того же зеркала, как для коллимации, так и для фокусировки.

В современных приборах используются также дифракционные решетки, что позволяет получать лучшую разрешающую способность. Однако здесь выигрыш в спектральном разрешении не такой существенный, как в видимой области. Кроме того, перекрытие различных порядков затрудняет использование дифракционных решеток и в ИК-области спектра. Это особенно усугубляется тем обстоятельством, что интенсивность излучения источника для длин волн λ_1 , λ_2 и т.д. высока по сравнению с интенсивностью излучения на длине волны λ_0 . Поэтому возникает необходимость предварительной фильтрации излучения перед монохроматором. Сравнение призм и дифракционных решеток в качестве диспергирующих элементов для ИК-области можно провести из анализа их дисперсии (рис.2.). Приведенные на рис.2. спектрограммы метана и аммиака показывают, что у решетки

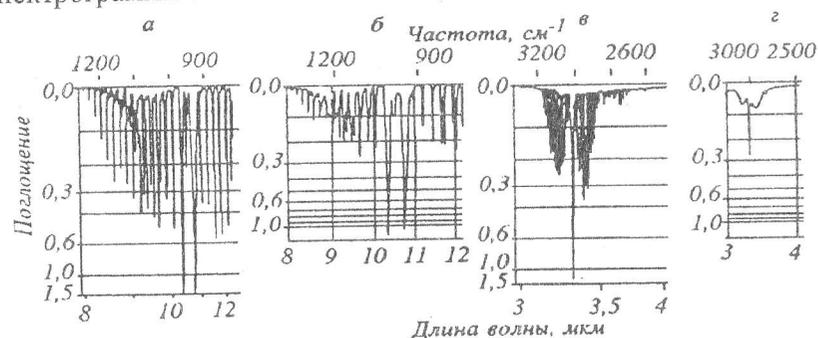


Рис. 2. Фрагменты спектра смеси метана и аммиака, полученные на дифракционном (а, б) и призмном (в, г) спектрометрах.

дисперсия велика и относительно постоянна в широком диапазоне длин волн. У призмы дисперсия в области коротких волн очень мала, но значительно возрастает в длинноволновой области, достигая там максимальной величины. В этой области спектра отсутствует явное преимущество по спектральному разрешению дифракционных решеток перед призмами. Поэтому дифракционные решетки применяются в ближней ИК-области спектра в тех случаях, когда необходима высокая разрешающая сила, а также и в дальней ИК-области - ввиду отсутствия подходящих материалов для изготовления призм.

1.2. Конструкция приборов для измерения ИК-спектров.

Как уже отмечалось, большинство спектрометров для ИК-области сконструированы так же, как и приборы для более коротковолновой области спектра [1]. Однако часто используются и нетрадиционные схемы спектральных приборов, такие как - интерференционные. Рассмотрим основные типы ИК-спектрометров.

Спектрометры с последовательным сканированием спектра. Несмотря на то, что приборы этого типа сходны с аналогичными для видимой области спектра, они имеют некоторые особенности. Первая заключается в том, что спектрометры для ИК-области обычно двухлучевые, в то время как в видимой области применяются и однолучевые приборы. Это связано с тем фактом, что в области $4000-400 \text{ см}^{-1}$ сильно поглощают H_2O и CO_2 , содержащиеся в атмосферном воздухе. Поскольку содержание водяных паров в атмосфере изменчиво, необходимо каждый раз регистрировать этот "фоновый" спектр и для каждого образца проводить его вычитание. В связи с тем, что удаление этих газов путем вакуумирования спектрометра или продувки его полости потоком сухого азота малоэффективно из-за больших объемов приборов, устранение фонового спектра достигается путем использования прибора, работающего по двухлучевой схеме. В этом случае происходит разделение луча света с помощью зеркал M_1 и M_2 на два пучка (рис.3.).

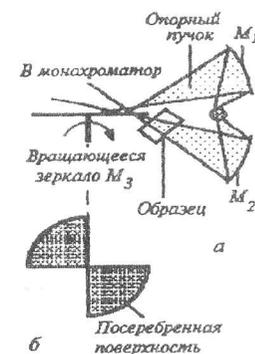


Рис. 3.:

- а) оптическая схема двухлучевого ИК-спектрометра;
- б) вид в плоскости вращающегося зеркала

На пути одного из них помещается исследуемый образец, в то время как другой луч проходит такой же путь в атмосфере. Эти пучки встречаются на зеркале M_3 . При вращении этого зеркала в монохроматор попеременно попадает либо опорный, либо сигнальный (прошедший через образец) пучок. В связи с тем, что оба пучка проходят одинаковое расстояние, их интенсивность будет уменьшаться из-за поглощения CO_2 и H_2O одинаково. Благодаря этому исключается влияние на ИК-спектр поглощения углекислого газа и воды атмосферного воздуха. Использование в ИК-спектрометрах двухлучевой схемы имеет и другие преимущества. Во-первых, за счет вращения зеркала M_3 регистрируемый сигнал является переменным, что упрощает его усиление и улучшает отношение сигнал - шум. Во-вторых, при исследовании растворов веществ возможно помещение в канал сравнения кюветы с растворителем, что позволяет автоматически учесть его поглощение.

Другой особенностью применения спектрометров с последовательным сканированием спектра в ИК-области является использование многощелевых или растровых систем. При их применении преследуется одна цель - повышение количества энергии на приемнике излучения без потери в спектральном разрешении. Многощелевая схема основана на прямой пропорциональности мощности излучения, пропущенного спектрометром, числу щелей. В таких приборах осуществляется одновременный сдвиг входной и выходной щелей на малое расстояние d . При этом энергия излучения некоторой длины волны λ , достигающая приемник, увеличивается в число сдвигов щелей на расстояние d за

время регистрации сигнала. Конструктивно это осуществляется созданием системы щелевых вырезов во вращающихся дисках, которые действуют и как щель, и как прерыватель. При этом, настраивая селективный усилитель на частоту модуляции, выделяют полезный сигнал. Сканирование спектра при этом осуществляется поворотом призмы или решетки монохроматора. Из-за механических потерь в таких системах невозможно достичь теоретического выигрыша в интенсивности. Так, при 64 щелях удалось добиться лишь 10-кратного увеличения пропускающей способности спектрометра против теоретического роста в 32 раза. Модификацией таких спектрометров стали приборы, у которых прозрачные и непрозрачные элементы входной и выходной апертуры создают регулярные картины (растры). Эти спектрометры получили название растровых. В наиболее распространенном спектрометре предложенном Жираром, растры состоят из равнобоких гипербола (рис.4.)

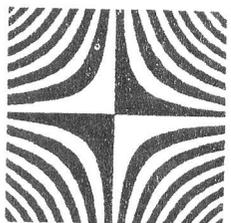


Рис. 4.
Гиперболический растр

Входной растр имеет зеркальные и прозрачные полосы. При вращении растров на выходе прибора образуется либо прямое, либо негативное изображение растра. При этом небольшая амплитуда модуляции (~100%) наблюдается на той длине волны, на которую настроен прибор, так как только в этом случае изображение входного растра совпадает с выходным. Для других длин волн изображение входного растра смещено относительно выходного, в результате чего на выходе прибора образуются муаровые полосы. Период модуляции излучения для этих полос незначителен и тем меньше, чем дальше отстоит данная длина волны от выделяемой. Другими словами - излучение длин волн, кроме выделяемой создает лишь постоянную засветку приемника. В связи с тем, что в ИК-спектроскопии применяются в основном тепловые при-

емники, такая засветка не увеличивает шумов системы. По этой причине растровые спектрометры распространены только в ИК-области спектра.

Многоканальные спектрометры с преобразованием Адамара. Для повышения эффективности использования энергии ИК-излучения применяются многоканальные (мультиплексные) спектрометры, в которых в отличие от одноканальных происходит одновременное измерение излучения на всех длинах волн. Оптическая схема спектрометра с преобразованием Адамара аналогична одноканальному монохроматору с тем отличием, что вместо выходной щели устанавливается многощелевая маска, через которую проходит весь интервал длин волн. Многощелевая маска изготовлена в строгом соответствии с картиной, определяемой матрицей преобразования Адамара. Схема такой маски и соответствующая матрица представлены на рис. 5., где показано семь элементов такой маски.

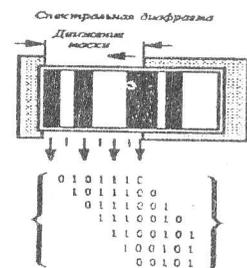


Рис. 5.
Простая кодирующая маска Адамара с семью элементами и соответствующая ей матрица Адамара.

Спектр в таком спектрометре сканируется перемещением маски вдоль горизонтальной плоскости, при этом интенсивность регистрируется приемником. Для получения спектра поглощения сигнал с приемника направляется в ЭВМ, где кодируется.

Модуляционные спектральные приборы. Излучение представляет собой последовательность электромагнитных волн с разными частотами. Поэтому существует принципиальная возможность воспроизвести всю содержащуюся в этом потоке информацию, если направить все излучение на приемник и фиксировать сигнал во времени. В связи с тем, что современные приемники не могут зарегистрировать частоты переменных электромагнитных полей (~10¹⁴ Гц), то для измерений с временным раз-

ложением спектра анализируемое излучение модулируют с более низкими частотами.

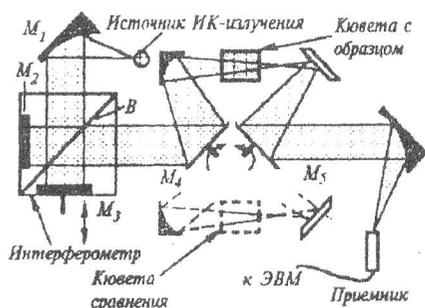


Рис. 6. Оптическая схема ИК-спектрометра с фурье-преобразованием

В таких модуляционных спектральных приборах разделение излучения на спектральные составляющие производится не оптическим элементом, а электрической схемой прибора. Модуляционные спектральные приборы, в которых для получения спектра производится фурье-преобразование электрического сигнала, называются фурье-спектрометрами. На рис.6. представлена полная оптическая схема спектрометра с фурье-преобразованием. Световой поток от источника ИК-излучения с помощью зеркала M_1 преобразуется в параллельный пучок, который направляется на интерферометр Майкельсона. Интерферометр состоит из делителя пучка B и двух зеркал M_2 и M_3 . Зеркало M_3 передвигается с постоянной скоростью v на расстояние в несколько миллиметров. При монохроматическом освещении интенсивность света $I(x)$, попадающего на приемник, меняется по косинусоидальному закону

$$I(x) = B(\nu) \cos 2\pi x \nu$$

где x - смещение зеркала в см, $B(\nu)$ - интенсивность источника как функция частоты ν , в с^{-1} .

Свет из интерферометра направляется на колеблющееся зеркало M_4 , расположенное так, чтобы посылать поток попеременно то на кювету с образцом, то на кювету сравнения. С помощью другого зеркала M_5 , колеблющегося синхронно с M_4 , поток фокусируется на приемнике. В случае произвольного спектра, занимающего область частот от ν_1 до ν_2 , интерферограмма имеет вид:

$$I(\nu) = \int_{\nu_1}^{\nu_2} B(\nu) \cos(2\pi x \nu) d\nu$$

Для нахождения первоначального оптического спектра нужно применить обратное преобразование Фурье:

$$B(\nu) = 2 \int_0^{2x} I(x) \cos 2\pi \nu x dx$$

где l - максимальное смещение подвижного зеркала.

Без ЭВМ выполнение обратного фурье-преобразования не представляется возможным, поэтому в состав такого спектрометра входит компьютер. На рис.7, в качестве примера, представлены интерферограмма и спектр сложного органического соединения. Интерференционная, или фурье-спектроскопия обладает по сравнению с обычно используемыми методами двумя достоинствами. Первое - использование всех частот излучения одновременно, а не последовательное, как в сканирующих приборах. За счет этого наблюдается выигрыш в энергии, так называемый выигрыш Фелжетта [2]. Он обусловлен улучшением соотношения сигнал-шум, равным $N^{1/2}$, где N - число элементов спектра, которые желательно разрешить. Этот выигрыш в чувствительности имеет место, только

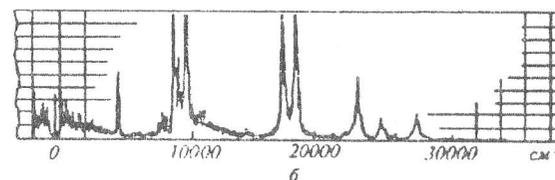
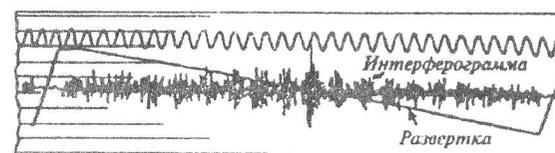


Рис. 7. Интерферограмма (а) и спектр (б) органического соединения

если шум не увеличивается из-за одновременного наблюдения всех спектральных интервалов, т. е. не является фотонным. В видимой области спектра, где преобладает фотонный шум, выигрыш Фелжетта теряет силу. В ИК-области спектра, где фотонный

шум не велик, фурье-спектрометры являются самыми быстродействующими.

Вторым достоинством фурье-спектроскопии является более высокая чувствительность, чем у дисперсионных методов, потому что в бесщелевую систему попадает больше излучения. Это так называемый выигрыш Жакино.

Другим типом модуляционных приборов является спектрометр с интерференционной селективной амплитудной модуляцией

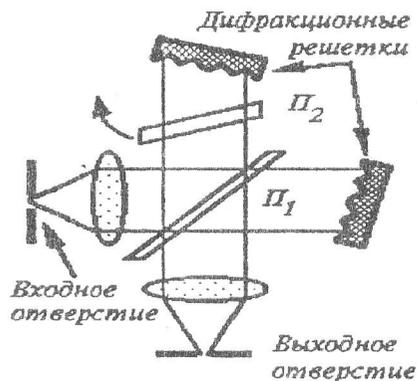


Рис. 8.
Оптическая схема
СИСАМ:
П₁ – светоотделительное,
П₂ – вращаемое зеркала

(СИСАМ). В приборах этого типа интерференционная модуляция излучения различных длин волн происходит поочередно, а не одновременно, как в фурье-спектрометрах, т. е. по принципу регистрации спектра они являются одноканальными. На рис.8. представлена оптическая схема СИСАМ спектрометра. В отличие от фурье-спектрометра здесь зеркала заменены дифракционными решетками. При заданном положении решеток прибор настроен на определенную длину волны, на которой за счет покачивания компенсационной пластины P_2 происходит изменение оптической разности хода в небольших пределах. За счет этого осуществляется интерференционная модуляция светового потока на выбранной длине волны. Излучение других волн создает постоянную засветку приемника. Сигнал с приемника поступает на селективный усилитель, который настроен на частоту модуляции. В результате на выходе спектрометра появляется сигнал, пропорциональный интенсивности излучения некоторого выделяемого

за счет модуляции интервала Δv . Перестройка спектрометра на другую длину волны осуществляется одновременным поворотом обеих решеток.

Основным преимуществом СИСАМ, как и фурье-спектрометра, перед щелевыми приборами является высокая светосила.

1.3. Техника приготовления образцов для анализа.

Абсорбционные измерения в ИК-области спектра могут быть выполнены с веществом в любом из трех агрегатных состояний: газообразном, жидком или твердом. Обычно исследуемый образец помещается на оптическом пути между источником возбуждения и входной щелью спектрального прибора. Для исследования спектральных характеристик веществ в газообразном и жидком состояниях применяются специальные кюветы. Окошки кювет изготавливают из материалов, прозрачных в различных областях ИК-спектра. Эти материалы отличаются прозрачностью, твердостью, обрабатываемостью и показателем преломления. Окошки обычно изготавливают из тех же материалов, что и призмы монохроматоров для этой области спектра (области пропускания некоторых материалов приведены в табл. 1.). Следует иметь в виду, что на границу пропускания окошка будет влиять его толщина. Например, тонкое окошко из КВг пропускает излучение вплоть до 40 мкм, в то время как граница пропускания для призмы из этого же материала - всего 25 мкм.

Твердость и обрабатываемость материала окошек имеют значение для их восстановления после эксплуатации (осуществления переполировки, если они помутнели или поцарапаны). Из материалов, применяемых для изготовления окошек кювет, наиболее хорошо поддается полировке NaCl, что позволяет изготавливать из него плоские прозрачные окна.

Особую важность для ИК-спектроскопии имеет показатель преломления материала окошек. Это связано в первую очередь с тем, что в отличие от видимой области спектра, где в основном применяются два материала с близкими показателями преломления - кварц и стекло, в ИК-области используемые материалы

имеют сильно отличающиеся показатели преломления. Величина показателя преломления важна в том отношении, что от нее зависят потери за счет отражения на окнах кювет. Коэффициент отражения R может быть оценен с помощью выражения

$$R = (n_2 - n_1)^2 / (n_2 + n_1)^2$$

где n_1 и n_2 - показатели преломления двух граничащих сред.

Например, для NaCl $n \approx 1,53$, и на каждой поверхности, граничащей с воздухом, происходит потеря 4% излучения. Для AgCl $n \approx 2$ и $R = 11\%$ на одну поверхность. Следует также иметь в виду, что для материалов, используемых в ИК-спектроскопии, наблюдается сильная зависимость коэффициента преломления от длины волны.

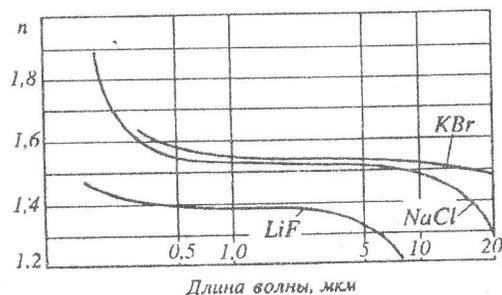


Рис. 9. Зависимость показателя преломления от длины волны для некоторых материалов, прозрачных в ИК-области спектра.

Поэтому при использовании кювет, изготовленных из этих материалов в широком спектральном диапазоне, необходимо проводить учет этого обстоятельства. На рис.9, - представлены зависимости показателя преломления некоторых материалов, применяемых для изготовления окошек кювет, от длины волны излучения. Из него видно, что в коротковолновой и длинноволновой областях ИК-диапазона наблюдается наибольшая дисперсия веществ. В этих же областях спектра наблюдается и наибольшее поглощение излучения материалом.

Кюветы для газов. При измерении спектров газообразных веществ используются главным образом два вида кювет: одноходовые и многоходовые. Стандартная одноходовая кювета представляет собой стеклянный или металлический цилиндр, к срезам которого приклеиваются специальными замазками (пицеин, различные клеи) окошки из материала, прозрачного в ИК-области

спектра. Исследуемое вещество вводится через боковую трубку в цилиндре. Для газовой кюветы лучше иметь отдельные напускное и отводное отверстия, поэтому в боковую поверхность цилиндра вводится вторая трубка для эвакуирования газа. Цилиндрическая часть газовой кюветы закреплена в специальном металлическом держателе. Обычно сначала кювету откачивают, а затем заполняют парами исследуемого вещества. Давление газа подбирается таким, чтобы поглощение газа было оптимальным. Обычно спектры поглощения газов исследуют при нескольких давлениях, так как величина оптимального давления, при котором разрешается тонкая структура в одном диапазоне ИК-области спектра, чаще всего отличается от соответствующей величины в другом диапазоне этой области. Если при комнатной температуре давление газов слишком мало, то удовлетворительное поглощение можно получить следующими тремя способами.

Первый - повышать температуру исследуемого вещества. Основным недостатком этого способа является трудность приклеивания окошек кювет к другим материалам в широком температурном интервале.

Во-вторых, в связи с тем, что интенсивность колебательно-вращательных полос молекул в газообразном состоянии, зависит не только от парциального давления исследуемого газа, но и от общего давления газовой смеси, для увеличения поглощения исследуемого вещества увеличивают общее давление путем добавления в кювету не взаимодействующего с ним и не поглощающего излучение инертного газа (азот, аргон и т.д.).

Третьим способом получения удовлетворительного для анализа поглощения вещества, находящегося в газообразном состоянии, является увеличение длины газовой кюветы. Большинство стандартных спектрометров имеет длину кюветного отделения, не превышающую 25 см, поэтому одноходовые кюветы имеют толщину поглощающего слоя ~20 см. Дальнейшее увеличение поглощения газа возможно за счет удлинения расстояния, проходимого излучением через исследуемое вещество. Для чего применяют многоходовые кюветы. Принципиальная схема многоходовой кюветы приведена на рис.10. Пучок излучения, иду-

щий от осветителя, поворачивается на 90^0 и, прежде чем вернуться к первоначальному направлению и попасть в монохроматор, многократно проходит через длинную (до 4 м)

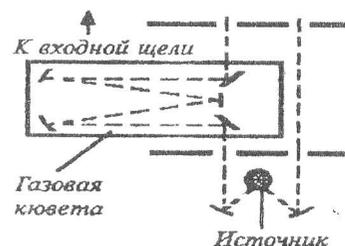


Рис. 10.
Упрощенная схема
обычной многоходовой
газовой кюветы.

газовую кювету, отражаясь определенным образом установленными в ее концах зеркалами.

Кюветы для жидкостей. При стандартных условиях жидкость приблизительно в тысячу раз плотнее своих паров. Поэтому для получения эквивалентного поглощения жидкости в ИК-области достаточна в тысячу раз меньшая толщина слоя. Исходя из этого, длина поглощающего слоя, будет составлять 0,1 мм или меньше. При измерении спектров жидкостей и растворов используют преимущественно два типа кювет - кюветы постоянной толщины и разборные кюветы. Кюветы первого типа представляют собой две плоскопараллельные пластинки из материала, пропускающего ИК-излучение. Эти пластинки разделены прокладкой из металла (свинец или олово). Покладка приклеивается к пластинкам, и собранная деталь укрепляется в специальном держателе (рис.11.).

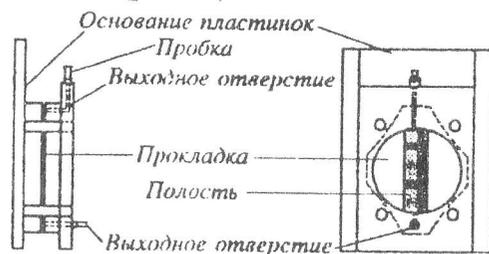


Рис. 11.
Обычная герметичная
кювета для растворов

Через металл и верхнюю солевую пластинку просверлены небольшие входное и выходное отверстия для заполнения кюветы

раствором при помощи шприца. Пробки из пластика не дают раствору вытекать и испаряться из кюветы.

Применяются также кюветы постоянной толщины, представляющие собой прямоугольные стаканы, изготовленные из стекла или кварца. Такие кюветы используются в ближней ИК-области. Очень удобны в употреблении прямоугольные кюветы, которые имеют узкие горлышки с притертыми пробками.

Конструкция разборных кювет может быть разнообразной. Принцип устройства разборных кювет в одной из конструкций отличается от описанного выше только тем, что прокладка не приклеивается к пластинкам. В другой конструкции разборной кюветы прокладок нет. На одной из пластинок - окошек вырезается круговая канавка (рис.12.a). Образующаяся центральная часть сполировывается до необходимой глубины. Вторая пластинка остается плоской. В случае высокой точности полировки пластинки могут образовывать оптический контакт, за счет чего обеспечивается герметичность кюветы. В собранной кювете толщина поглощающего слоя определяется расстоянием между

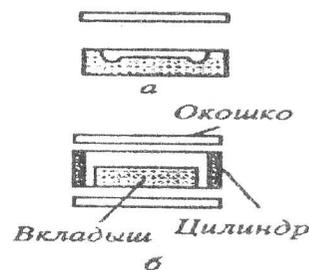


Рис. 12.
Кюветы, используемые для записи ИК-спектров растворов.

сполированной центральной частью первой пластинки и второй пластинкой. Особенно часто используются кюветы, состоящие из двух плоскопараллельных окошек, калиброванного по высоте цилиндра, изготовленного в виде тонкого кольца и вкладыша (рис.12.). Вкладыш представляет собой окошко меньшего по сравнению со стаканом диаметра, его толщина измерена с высокой точностью. Толщина поглощающего слоя жидкости задается разницей в высотах цилиндра и вкладыша.

Существуют кюветы, которые представляют собой комбинацию кювет постоянной толщины и разборных (рис.13.). Они

состоят из пары пластинок, изготовленных из какой-либо соли, между которыми помещена металлическая или тефлоновая

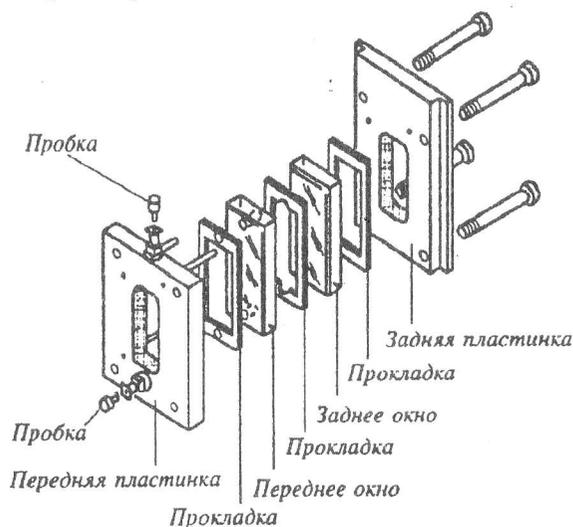


Рис. 13.
Разборная кювета для жидких проб для ИК-спектроскопии.

прокладка. Вся эта конструкция скреплена металлическими винтами. В металлической раме и крае одной из пластинок просверлены два отверстия для заполнения кюветы. Операции заполнения, опустошения и промывки кюветы осуществляется с помощью шприца. После многократного использования кюветы производят ее разборку и осуществляют очистку и полировку пластинок из соли.

В некоторых случаях при изменении спектров поглощения могут быть использованы кюветы переменной толщины. Кюветы переменной толщины для жидкостей применяются главным образом для компенсации в дифференциальной спектроскопии. В этом случае для точной компенсации поглощения растворителя в кювете сравнения предусматривается тонкая регулировка ее толщины. Самыми сложными являются кюветы, у которых одно окно является неподвижным, а другое перемещается с помощью кольца по винтовой резьбе. В таких кюветах расстояние между окошками варьируется с точностью до 0,01 мм при помощи микрометрического винта. Более простая кювета сравнения из двух окон, разделенных клиновидной прокладкой. Перемещая та-

кую кювету поперек луча, можно менять длину оптического пути, в результате чего подобрать такое положение кюветы, при котором будет происходить компенсация поглощения растворителя.

2. Колебательные спектры координационных соединений переходных металлов и их анализ.

Исследование координационных соединений переходных металлов всегда привлекало большой интерес и, несмотря на то что, в последнее время разработан ряд новых экспериментальных и теоретических методов, классический метод колебательной спектроскопии все еще остается очень важным методом исследования комплексов [2-4]. Для исследования комплексов, которые стабильны только при крайних условиях, как, например, в матрицах при очень низких температурах, колебательная спектроскопия является наилучшим методом.

2.1. Исследование процесса комплексообразования.

Исследование комплексообразования в растворе - одно из наиболее важных направлений в химии координационных соединений. Измерения констант устойчивости классическими физическими методами дают информацию о процессе комплексообразования. Результаты таких исследований оказываются важными также при получении новых комплексов переходных (d- и f-) металлов. С развитием различных физических методов (особенно спектроскопических) становится возможным исследовать очень интересные новые особенности комплексообразования в необычных условиях (в матрицах, газовой фазе и расплаве). Использование спектроскопических методов, в таких случаях, представляет нам единственную возможность изучения процесса образования многих интересных соединений, которые устойчивы только в выше упомянутых крайних условиях (при высоких температурах и высоких давлениях, при очень низких температурах). Колебательная спектроскопия может быть использована для качественного (табл.3.), а также количественного изучения комплексообразования (определение констант устойчивости по интенсивности полос, даже в водных растворах) [3].

Таблица 3. Примеры использования ИКС и СКР для изучения комплексобразования.

Агрегатное состояние	Пример	Метод исследования
Раствор	а) $Ag^+ + nCN^- \rightarrow [Ag(CN)_n]^{(n-1)-}$; $n = 2, 3, 4$ б) $Ni^{2+} + NH_3 \rightarrow [Ni(NH_3)_6]^{2+}$ + (водн. р-р) в) Молекулярный комплекс $AgClO_4$ / бензол	а) Анализ колебаний $\nu(CN)$ б) $\nu(NiN)$ в) ИК-спектр
Расплав	$Al_2Cl_7^-$ действует как бидентатный лиганд в расплавах $MCl_2/AlCl_3$	Спектр КР расплава
Газовая фаза	$CuCl_2$ (тв) + $2AlCl_3$ (г.) \leftrightarrow $(CuCl_2 \cdot 2AlCl_3)(г.)$	Спектр КР расплава
Матричная изоляция (МИ)		
а) Реакция молекул с металлом	$Ni + nN_2 \rightarrow N_2/Ag \rightarrow Ni(N_2)_n$ ($n = 1-4$)	Спектр в матричной изоляции
б) Фотолит	$[W(CO)_5]ру \rightarrow [W(CO)_5] + ру$	ИК-спектр в МИ
Твердая фаза	$[Ni(NH_3)_6](ReO_3)_2 \rightarrow [Ni(NH_3)_4(ReO_3)_2] + 2NH_3$	ИК-спектр
Твердая фаза под давлением	$[Ni(PPPh_2Bz)_2]_{гер} \rightarrow 20000 атм \rightarrow$ плоский комплекс	ИК-спектр при высоком давлении
Поверхность (хемосорбция газа на поверхности металла)	$CO(г.) + M \rightarrow \begin{array}{c} M \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ M \end{array}$	$\nu(CO)$: $M = Cu$ (2128 $см^{-1}$) Pt (2070 $см^{-1}$) Pd (2053 $см^{-1}$) Ni (2033 $см^{-1}$)

Таблица 4. Сдвиги частот колебаний (в $см^{-1}$) при изотопном замещении атома металла комплексов переходных металлов (3d, 4d, 4f и 5d)

	Стабильные изотопы	$\Delta m/m$	Пример	Наблюдаемый сдвиг	Колебание
1	2	3	4	5	6
Ti	46 / 50	0,087	$TiCl_4$	10,8	$\nu_3(F_2)$
V	50 / 51	0,020	VCl_4	(~2,9) ^a	$\nu_3(F_2)$
Cr	50 / 53	0,060	$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$	4,0	$\nu_{ас}(CrN)(F_{1u})$
Fe	54 / 57	0,056	$Fe(acac)_3$	5,0	$\nu(FeO)$
Ni	58 / 62	0,069	$[Ni(CS_3)_2]^{2-}$	7,2	$\nu_{ас}(NiS)(B_{3u})$
Cu	63 / 65	0,032	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	2	$\nu_{ас}(CuN)(E_u)$
Zn	64 / 68	0,063	$[Zn(^{92}MoS_4)_2]^{2-}$	3	$\nu_{ас}(ZnS)(E)$
Zr	90 / 94 (96)	0,045	-	(~2) ^a	-
Mo	92 / 100	0,087	$[^{58}Ni(MoS_4)_2]^{2-}$	6,0	$\nu_{ас}(MoS)(B_{3u})$
Ru	96 / 104	0,083	RuO_4	6,6	$\nu_3(F_2)$
Pd	104 / 110	0,058	$[PdCl_6]^{2-}$	3,5	$\nu_3(F_{1u})$
Ag	107 / 109	0,019	$[Ag(NH_3)_3]^{2+}$	(~1) ^a	$\nu_{ас}(AgN)(E_u)$
Cd	110 / 114	0,036	$[Cd(NH_3)_4]^{2-}$	1	$\nu_3(CdN)(F_2)$
La	138 / 139	0,007	-	(~0,5) ^a	-
Ce	136 / 138 (140, 142)	0,044	$[Ce_3]^+$	5,5	$\nu_1(A_1)$
Nd	142 / 145 (146, 148, 150)	0,056	$NdCl_3$	6,9	$\nu_1(A_1)$

Продолжение табл. 4.

1	2	3	4	5	6
Sm	144 / 149 (150, 152, 154)	0,069	SmF ₃	4,9	$\nu_2(A_2'')$
Eu	151 / 153	0,013	[Eu(H ₂ O) ₆] ³⁺	(~1,2) ^a	$\nu_3(F_2)$
Gd	152 / 156 (157, 158, 160)	0,052	GdBr ₃	5,2	$\nu_1(A_1')$
Dy	156 / 158 (160, 161, 162, 163, 164)	0,051	-	(~5,2) ^a	$\nu_1(A_1')$
Er	162 / 164 (166, 167, 168, 170)	0,049	ErF ₃	2,7	$\nu_1(A_1')$
Yb	168 / 170 (171, 172, 173, 174, 176)	0,048	[Yb ³⁵ Cl ₂] ⁺	(~2,0) ^a	$\nu_3(A_2)$
Lu	175 / 176	0,006	-	(~0,2) ^a	$\nu_1(A_1')$
Hf	174 / 180	0,035	HfCl ₆ ²⁻	(~1,4) ^a	$\nu_3(F_{1u})$
W	182 / 186	0,022	WF ₆	(~1,3) ^a	$\nu_3(F_{1u})$
Re	185 / 187	0,011	ReO ₄ ⁻	(~0,5) ^a	$\nu_3(F_2)$
Os	186 / 192	0,032	OsO ₄	(~1,6) ^a	$\nu_3(F_2)$
Ir	191 / 193	0,011	[Ir(NH ₃) ₆] ³⁺	(~0,6) ^a	$\nu_3(\text{IpN})(F_{1u})$
Pt	192 / 198	0,031	[Pt(NH ₃) ₄] ²⁺	(~1,3) ^a	$\nu_{as}(\text{PtN})(E_u)$
Hg	198 / 204	0,030	[Hg(NH ₃) ₂] ²⁺	(~1,1) ^a	$\nu_{as}(\text{HgN})$

a – оценочное значение

2.2. Молекулярные колебания свободных и координированных лигандов.

Характеристика колебаний и сдвиги частот при координации. Так как частоты колебаний координированных лигандов близки к соответствующим частотам свободных лигандов, в колебательных спектрах нетрудно различать частоты внутренних колебаний лигандов от частот скелетных колебаний комплекса. Наблюдаемые сдвиги частот могут быть обусловлены изменениями как силовых постоянных, так и кинематической связи между скелетными колебаниями и колебаниями лигандов. Эффект первого типа обычно преобладает и является важным для понимания природы связей [3].

Колебания координационных соединений могут быть классифицированы следующим образом:

- колебания лигандов,
- колебания групп лиганд - остов,
- колебания остова.

В частности, в комплексах типа M(AB)₄ с симметрией T_d (например, Ni(CO)₄) двухатомные лиганды АВ в комплексе создают четыре колебания лигандов

$$\Gamma(\text{лиг.}) = A_1 + F_2$$

Колебания второго типа являются деформационными

$$\Gamma(\text{лиг. - ост.}) = E + F_1 + F_2$$

а скелетные колебания могут быть охарактеризованы как колебания молекулы типа XY₄:

$$\Gamma(\text{ост.}) = A_1 + E + 2F_2$$

Для всех этих колебаний можно построить соответствующие координаты симметрии.

Таким же образом можно классифицировать колебания более сложных комплексов [4], а используя теоретико-групповые методы, мы можем построить координаты симметрии всего комплекса из координат симметрии отдельных лигандов, имеющих различную локальную симметрию. Такой подход позволяет прямо переносить матрицу силовых постоянных свободных лигандов в координатах симметрии к комплексу при расчете частот и форм нормальных колебаний. Этот метод подобен так называемому ме-

тоду силового поля локальной симметрии (СПЛС) и позволяет изучать влияние координации на колебания лигандов вследствие изменений силовых постоянных и кинематических эффектов. В приближенном силовом поле следует учитывать также оценочные скелетные силовые постоянные и силовые постоянные взаимодействия лиганд - остов.

Изменения силовых постоянных могут быть оценены по формуле: $\Delta F = (L_0)^{-1} \Delta \Lambda L_0$, которая может быть выведена в первом порядке теории возмущений (все символы имеют обычный смысл). Если имеются данные по изотопно-замещенным молекулам, то можно оценить ΔF по формуле (если $(\Delta \Lambda_0)_i \neq 0$ для всех i): $\Delta F = (L_0)^{-1} [\Lambda_0 (\Delta \Lambda_0)^{-1} \Delta \Lambda - \Lambda_0] L_0^{-1}$, также полученной в первом порядке теории возмущений. В вышеприведенных формулах индекс "0" относится к начальному решению.

Следует отметить, что часто внутренние колебания лигандов сильно зависят от межмолекулярных взаимодействий (различные анионы в кристаллах или различная гидратация в растворе). Эти эффекты могут оказывать на колебания лигандов более сильное влияние, чем координация с различными металлами. В случае амминных комплексов, например, колебания $\nu(\text{NH}_3)$, $\delta(\text{NH}_3)$ и $\rho(\text{NH}_3)$ сильно зависят от типа аниона (сдвиги частот достигают величин порядка 100 см^{-1}). Систематическое исследование этого эффекта проведено для колебания $\rho(\text{NH}_3)$ [3].

Изменение интенсивности полос при комплексообразовании. Обычно при комплексообразовании кроме сдвига частот наблюдается еще и изменение интенсивности полос колебания лигандов. Изменение интенсивности инфракрасных полос при комплексообразовании происходит обычно по трем механизмам:

- 1) вследствие изменения локальной симметрии и нормальных координат лиганда (из-за взаимодействия колебаний),
- 2) вследствие равновесной электростатической поляризации (изменяется распределение заряда в лиганде),
- 3) вследствие вибронных эффектов (переориентация электронов при колебаниях).

В частности, наблюдается значительный рост интенсивности полос $\nu(\text{CO})$ при координации CO с металлом. Интенсивности

полос изменяются также при замене центрального атома. Эти эффекты могут быть интерпретированы как следствия природы связей. Наблюдались также изменения интенсивности полос при комплексообразовании иона SCN^- с металлами. Эти данные очень полезны для идентификации различных типов координации лигандов (см. табл. 3-5).

Расщепление полос при комплексообразовании. Кроме изменения частоты и интенсивности, может происходить расщепление полосы свободных лигандов при комплексообразовании (если локальная симметрия лиганда в комплексе ниже симметрии свободного лиганда). Этот эффект важен для определения координации лиганда и наглядно продемонстрирован нами на примере комплексов редкоземельных элементов с α -аминокислотами [4].

2.3. Колебательные постоянные.

Для описания структуры и динамических свойств соединений необходимо знание величин сдвигов частот, интенсивности инфракрасных полос и полос комбинационного рассеяния, постоянных ангармоничности, кориолисова взаимодействия, центробежного искажения и l - удвоения, дефекта инерции и средних амплитуд колебаний. В некоторых случаях можно установить прямую корреляцию между измеряемыми величинами и структурой молекулы или природой химической связи (например, для интенсивности полос). С другой стороны, эти данные необходимы для определения силовых постоянных. Само силовое поле полностью характеризует молекулу в основном электронном состоянии, а вышеупомянутые величины могут быть вычислены из силовых постоянных. В то же время силовое поле само по себе является наилучшей характеристикой химической связи в комплексах.

Изотопические сдвиги частот.

А) Колебания связей металл - лиганд. Колебания $\nu(\text{ML})$ связей металл - лиганд служат очень важной характеристикой взаимодействия лигандов с атомом металла. Частота $\nu(\text{ML})$ увеличивается с ростом числа окисления атома металла (M) и с уменьшением координационного числа и зависит также от других замести-

телей на М и от взаимного расположения лигандов (например, в случае *транс*-эффекта).

Б) Сдвиги частот при изотопозамещении металла. В последние годы для решения важной проблемы отнесения полос колебаний металл - лиганд и для вычисления силовых постоянных с успехом используется метод изотопозамещения металла. В частности, измерение сдвигов частот при изотопозамещении металла позволяет подробно исследовать смещение между валентными колебаниями связей металл - сера цепочек $S_2MoS_2NiS_2MoS_2$ в комплексах. $[^{58}Ni(^{92}MoS_4)_2]^{2-}$, $[^{58}Ni(^{100}MoS_4)_2]^{2-}$, $[^{62}Ni(^{92}MoS_4)_2]^{2-}$, $[^{62}Ni(^{100}MoS_4)_2]^{2-}$.

Измерение сдвига частот при изотопозамещении металла важно еще и потому, что обычно такие сдвиги очень чувствительны к силовым постоянным. Как будет показано в следующем разделе, изотопические сдвиги частот низкочастотных колебаний (таких, как колебания связей металл - лиганд) в большинстве случаев очень полезны для вычисления силовых постоянных. Примеры изотопического сдвига частот для комплексов переходных металлов приведены в табл. 4.

В) Изотопические сдвиги частот внутренних колебаний лигандов. В прошлом для отнесения частот внутренних колебаний и для определения силовых полей были измерены сдвиги частот для многих изотопических пар (N/D, $^{15}N/^{14}N$, $^{13}C/^{12}C$, $^{18}O/^{16}O$ и $^{37}Cl/^{35}Cl$). Подробнее см. [2, 3], здесь только отметим, что подобный эксперимент, в настоящее время, заменяется теоретико-групповым анализом.

2.4 Силовые поля.

Наиболее серьезная проблема, которую необходимо принимать во внимание, заключается в том, что из-за наличия большого числа атомов в большинстве комплексов число неизвестных силовых постоянных обычно намного превосходит число экспериментальных данных. Кроме того, мы не можем измерить большинство молекулярных постоянных, перечисленных в предыдущем разделе, так как многие координационные соединения явля-

ются твердыми телами, для которых могут быть измерены только изотопические сдвиги частот.

По этой причине во многих опубликованных работах использованы различные приближенные методы или модельные силовые поля типа поля Юри-Бредли. Однако оба подхода весьма проблематичны, когда речь идет об интерпретации вычисленных силовых постоянных.

Точные (полные) силовые поля. Несмотря на то, что до сих пор, для координационных систем выполнено ограниченное число расчетов полного силового поля, в некоторых публикациях такие расчеты выполнены даже для случаев векового уравнения четвертой степени ($n = 4$). В этих расчетах использованы многие изотопические сдвиги частот (например, сдвиги частот при замещениях $^{64/68}Zn$, $^{12/13}C$, $^{14/15}N$ и $^{16/18}O$ для комплексов $Ni(CO)_4$ и $[Zn(CN)_4]^{2-}$) и постоянные колебательно-вращательного взаимодействия. Точные силовые постоянные известны для некоторых карбониллов, тетраца ианоккомплексов, тетрооксидов, тетраоксоанионов, тетратиоанионов и галогенидных комплексов [2, 3]. Некоторые из этих расчетов выполнены с использованием гармонических частот. Полученные силовые постоянные взаимодействий, в отдельных случаях, указывают на интересные особенности, например: $f_{Ni/CN}$ для $Ni(CO)_4$ намного больше, чем $f_{Zn/CN}$ для $[Zn(CN)_4]^{2-}$.

Для большинства координационных соединений металлов колебания связей металл - лиганд имеют низкие частоты. Можно показать теоретически, что в таких случаях даже малые сдвиги частот, измеренные с большой погрешностью (например, 3 ± 1 см $^{-1}$), очень полезны для расчета силового поля. Этот факт имеет важные последствия для твердых тел, для которых невозможно достигнуть более высокой точности измерений.

Приближенные силовые поля. Иногда для вычисления силовых постоянных координационных соединений наряду с дополнительными данными можно с успехом применять приближенные методы. Часто используют модель точечных масс и метод разделения высоких и низких частот вместе с дополнительными данными типа изотопических сдвигов частот. В литературе

опубликован ряд примеров такого расчета; преимущество таких методов заключается в том, что можно строго установить границы их применимости (например, выполнимость правила Теллера - Редлиха для приближенной задачи) [2]. Другим хорошим приближением может служить пофрагментный расчет [2, 5].

Корреляция силовых постоянных с другими физическими свойствами (на примере силовых постоянных остова амминных комплексов [3]). В вычисленных значениях силовых постоянных остова амминных комплексов, опубликованных ранее, наблюдается большой разброс. Однако теперь [5], стало возможным вычислить физически значимый набор значений силовых постоянных для таких соединений с использованием сдвига частот при замещениях Н/Д, $^{14/15}\text{N}$ и металла. Кроме того, можно установить корреляцию между силовой постоянной растяжения связи металл - азот (М-Н) и другими величинами, такими, как длина связи, константа устойчивости, энергия стабилизации поля лигандов и энергия связи (рис. 14).

А) Длины связей. Если сравнить силовую постоянную растяжения связи М - N со средней величиной длины этой связи в гексакоординированных комплексах с центральным атомом, принадлежащим к той же группе переходных металлов, то оказывается, что силовая постоянная растет по мере сокращения длины связи М - N.

Б) Константа устойчивости и энергия стабилизации поля лигандов (ЭСПЛ). На каждом этапе образования амминного комплекса в водном растворе замещением молекул воды аммиаком реализуется термодинамическое равновесие, описываемое константой устойчивости K_n , логарифм которой связан непосредственно с изменением свободной энергии ΔG_n^0 при координации n -го лиганда. На рис.14. представлены зависимости величин $\lg K_n$, ЭСПЛ f_{MN} от атомного номера центрального атома металла. В соответствии с рядом Ирвинга - Вильямса все эти свойства проявляют одинаковую тенденцию (отклонение для Cu обусловлено тем, что комплекс $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ не существует в водном растворе). Интересно также отметить, что логарифм средней константы комплексообразования, определенный, согласно Бьерруму, как

$(1/N)\lg K_n$, характеризующий средство аммиака к ионам металлов в водном растворе, может быть связан непосредственно с силовыми постоянными для *всех* амминных комплексов (см. рис.14). **В) Полная энергия связей.** Энтальпия образования амминных комплексов $\Delta H_f[\text{M}(\text{NH}_3)_m]^{n+}$ (г.), как показано в [3], зависит от величин f_{MN} линейно.

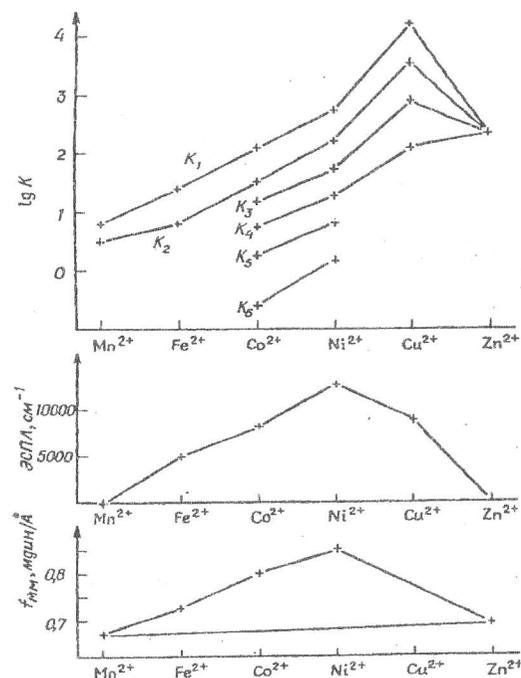


Рис. 14. Зависимость логарифмов констант устойчивости ($\lg K$), энергии стабилизации поля лигандов (ЭСПЛ) и валентной силовой постоянной связи М - N (f_{MN}) гексаминов двухвалентных ионов металлов первого переходного периода от порядкового номера.

2.5. Исследования структуры.

Типы координации лигандов. Одна из проблем координационной химии, которая часто решается методом колебательной спектроскопии, заключается в определении типа координации лигандов: например, следует выяснить, координируется ли лиганд АВ через А или В или же как мостик. В частности, интересно установить тип координации в ионе MoOS_3^{2-} : Происходит ли координация через О или S, или же эти ионы сами образуют мостико-

вые лиганды (такая ситуация реализуется в новых типах комплексов переходных металлов). Нами [5], аналогично, решалась проблема способа координации карбоксильной группы α -аминокислот при образовании кислых, нормальных и хелатных комплексов с ионами редкоземельных элементов.

Определение симметрии молекулы. Обычно, определение полной симметрии всего комплекса из данных только колебательной спектроскопии, представляет собой трудную задачу. Однако в некоторых случаях симметрия может быть установлена по числу полос, например полос $\nu(\text{CO})$ для карбониллов или соответствующих полос для высокосимметричных галогенидных и амминных комплексов (в случае твердых комплексов возникают трудности из-за эффектов кристаллического поля).

Детектирование конформетров. Часто методом колебательной спектроскопии можно установить наличие конформационных изомеров (например, в спектре комплекса $(h^5 - \text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2$ ($h^1 - \text{C}_5\text{H}_5$) вместо двух полос, $\nu_s(\text{CO})$ и $\nu_{as}(\text{CO})$, наблюдается четыре полосы).

2.6. Химическая связь.

Природа связи металл - лиганд. Прочность связи металл - лиганд характеризует взаимодействие лиганда с атомом металла. Несмотря на то, что энергия связи металл - лиганд часто зависит от различных эффектов, тем не менее, она характеризуется силовой постоянной связи. Часто ковалентный характер связи металл - лиганд может быть установлен на основании дополнительных данных: по спектру Мёссбауэра; по электронному спектру (по уменьшению постоянной спин-орбитального взаимодействия и энергии отталкивания электронов при комплексообразовании); по спектру ЭПР (по сверхтонкому расщеплению уровней лиганда); по спектру ЯКР (ионный характер связи металл - лиганд) и по спектру ЯМР (плотность электронных спинов на атомах лиганда). Представляет интерес также определить тип электронной делокализации на атоме центрального иона металла.

Рассмотрим качественные особенности этого эффекта на некоторых примерах. **А) Изменение прочности σ -связи для ML в ряду комплексов ML_n с различными атомами М.** Из дан-

ных [3] по значениям силовых постоянных следует, что прочность σ -связи в комплексах $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ растет в следующем ряду: $\text{Mn} < \text{Fe} < \text{Co} < \text{Ni} > \text{Zn}$. А в ряду редкоземельных ионов, наблюдается характеристичная S-образная зависимость [6].

Б) Изменение прочности π -связи для ML в ряду комплексов ML_n с различными атомами М. Для комплексов $[\text{M}(\text{III})(\text{CN})_6]^{3-}$ вклад π -компоненты в связь М - С увеличивается с ростом числа электронов в орбитали t_{2g} ($\text{Cr} < \text{Mn} < \text{Fe} < \text{Co}$); при этом: 1) частота $\nu(\text{MC})$ увеличивается, а частота $\nu(\text{CN})$ остается почти неизменной, 2) интегральный коэффициент поглощения полосы $\nu(\text{CN})$ сильно возрастает. Эти закономерности можно объяснить, учитывая две мезомерные валентные структуры мостика М-С-Н [3].

В) Влияние замещения лиганда на дативную π -связь металл - лиганд. Для комплексов $[\text{Fe}(\text{II})(\text{CN})_6]^{4-}$ π -дативное связывание уменьшается в следующем ряду: $\text{L} = \text{NO} > \text{NO}_2 > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O}$, который следует из данных по колебательным спектрам и по эффекту Мёссбауэра (константа σ становится более отрицательной). Соответствующее уменьшение π -дативного связывания найдено также для комплексов $\text{L}_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ (ряд π -кислот), в которых $\text{L} = \text{CO} > \text{PF}_3 > \text{PCl}_3 > \text{AsCl}_3 > \text{SbCl}_3 > \text{PR}_3 > \text{NR}_3 > \text{OR}_2$ соответствии в уменьшением частоты $\nu(\text{CO})$.

Связи металл - лиганд. Большой интерес представляют многоядерные комплексы, содержащие связи металл - металл. Наличие связи металл - металл можно установить на основании наблюдения полосы соответствующего валентного колебания, которая в большинстве случаев имеет очень высокую интенсивность в спектре КР. Впервые такая интенсивная полоса при 169 см^{-1} , соответствующая валентному колебанию связи Hg-Hg, наблюдалась в пионерской работе Вудварда еще в 1934 г. при исследовании спектра КР нитрата ртути (II) в водном растворе. Силовые постоянные связей ML : например, $f_{\text{MnL}} < f_{\text{ReL}}$ или $f_{\text{RuL}} < f_{\text{OsL}}$ (простое обсуждение связей металл - металл с привлечением метода МО). Известны даже комплексы с четырьмя связями металл - металл (1σ ; 2π и 1δ). Соответствующие валентные колебания в таких комплексах имеют более высокие частоты.

2.7. Перспективы применения метода колебательной спектроскопии.

В табл. 5 перечислен ряд других проблем, для решения которых можно использовать метод колебательной спектроскопии, а в табл. 6. перечислены экспериментальные методы, частично новые, используемые в настоящее время, для решения проблем неорганической и координационной химии.

Таблица 5. Некоторые иные проблемы координационной химии

Проблема	Пример
Структурная изомеризация	Отличия между $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]^{2+}$ (темный мономерный) и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]_2^{4+}$ (красный)
Способ координации лиганда	Координация атомов S или N группы SCN (идентификация по интенсивности ИК-полос)
цис, транс-Изомерия А) Проявление эффекта Б) Кинетика <i>цис, транс-</i> изомеризации	По частотам $\nu(\text{MCl})$ комплексов $[\text{LPdCl}_3]^-$, <i>транс</i> -эффект: $\text{CO} < \text{SR}_2 < \text{PR}_3$ $(\text{NH}_3)_2\text{PdX}_2$ (<i>цис-транс</i>)
Эффект Яна –Теллера А) Искажение Б) Исследование колебаний, активных в эффекте Яна –Теллера	CuCl_4^{2-} ($T_d \rightarrow D_{2d}$) Уширение полос и понижение частоты $\nu_2(E_g)$ октаэдрических комплексов фторидов металлов в вырожденных электронных состояниях

3. Вариант алгоритма прямой колебательной задачи

Теоретической основой для всех программ расчета частот и форм нормальных колебаний является решение векового уравнения: $\det(U_q - \lambda T_q) = 0$. В монографиях [7-17] подробно расписаны основные аспекты прямой колебательной задачи, в основе которой лежит нахождение частот и форм нормальных колебаний

Таблица 6. Специальные методы ИКС и СКР для изучения реакций комплексообразования.

Метод	Применение	Пример
1	2	3
Спектр КР монокристалла	Отнесение колебаний решетки	Трансляционные и вращательные колебания комплекса $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$
ИК-спектр монокристалла	Отнесение полос	Различие π (PtCl_4) (a_{2u}) и σ (PtCl_4) $_{as}$ (e_u) в K_2PtCl_4
ИК-дихроизм	Определение ориентации групп	Ориентация $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ в K_2 -солях
ИК-спектр при низкой температуре	Магнитное изменение фазы с включением вращательных степеней свободы лигандов	NH_3 в амминных комплексах
Контуры ИК-полос (темп. зависимость)	Определение барьеров внутреннего вращения	Барьеры внутреннего вращения NH_3 в $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^+$ солях и в $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$
Матричная изоляция (см. табл. 3)	Измерение изотопического сдвига	Изотопические сдвиги частот при замещении
Высокая температура	Определение структуры молекул в газовой фазе	MoO_2Cl_2 , Fe_2Cl_6
Резонансное КР	Отнесение переходов с переносом заряда	MoOS_3^{2-} (идентификация переходов π (O, S) $\rightarrow d(\text{Mo})$ и π (S) $\rightarrow d(\text{Mo})$)
Измерение интенсивности полос КР	Отнесение основных полос путем сравнения измеренных и вычисленных относительных интенсивностей полос	Тетроксиды и тетраоксоанионы MO_4^{n-}

Продолжение табл. 6.

1	2	3
Некогерентное неупругое рассеяние нейтронов	Определение фононных частот	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
Антирезонансное КР	Идентификация вибронно разрешенных, но электронно запрещенных переходов	$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$: интенсивность полосы КР $\nu(\text{CoN}) (A_{I_g})$ подчиняется ожидаемой частотной зависимости для предрезонансного КР, но усилена за счет $d \rightarrow d$ -перехода при $21500 \text{ cm}^{-1} (A_{I_g} \rightarrow {}^1T_{1g})$
Измерение интенсивности ИК-полос	а) Определение валентных углов по относительной интенсивности полос б) Определение дипольных моментов связей	а) Карбонилы б) OsO_4
Вибронные спектры	а) Определение частот колебаний, неактивных в спектрах ИК и КР (по спектрам люминесценции) б) Определение частот колебаний возбужденных электронных состояний (по спектрам поглощения)	а) $\nu_6(F_{2g})[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ б) $\nu(\text{CrO})$ в CrO_3X^- ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

из строения молекулы и ее силового поля. Из геометрии молекулы можно однозначно получить ее кинематические характеристики. Силовые постоянные берутся из экспериментальных данных и уточняются в ходе решения задачи. Подстановка этих данных и решение векового уравнения дает квадраты частот колебаний молекулы: $\lambda_i = \omega^2$. Подстановка этих же частот и решение системы линейных уравнений позволяет получить формы нормальных колебаний: $(U_q - \lambda T_q)L = 0$, где: L – n -мерный вектор, составленный из амплитуд I_i , т.е. $L = \| I \|$.

На базе лаборатории молекулярной спектроскопии кафедры общей и неорганической химии химического факультета Кубанского Государственного Университета разработан программно-аппаратный комплекс для моделирования колебательных спектров редкоземельных элементов с органическими лигандами. Средством разработки была выбрана инструментальная среда C++ Builder 5.0. Этот инструмент позволяет построить качественный интерфейс в достаточно короткий промежуток времени. Такой выбор дает возможность динамического развития задачи химического моделирования. Таким образом была решена задача создания программного комплекса способного давать достаточно качественные результаты на недорогом оборудовании. В качестве инструментального средства использовался компьютер класса IBM PC. На данном этапе развития задачи мощности стандартного компьютера было достаточно, дальнейшее углубление исследуемой проблемы может потребовать использования более высокотехнологичного решения. Таким решением может стать создание кластера. Логическая схема представленная на рис. 15 дает наглядное представление о работе алгоритма. Колебательный расчет должен базироваться на результатах экспериментального исследования и отнесения колебательных спектров. В то же время в сочетании с этими экспериментальными данными он облегчает анализ форм нормальных колебаний, т.е. интерпретацию спектра, позволяет делать более определённые выводы о симметрии и геометрической форме молекул, о наличии «замкнутых» пространственных групп, характере межатомных сил и взаимодействиях в молекуле, а также различного рода межмолекулярных

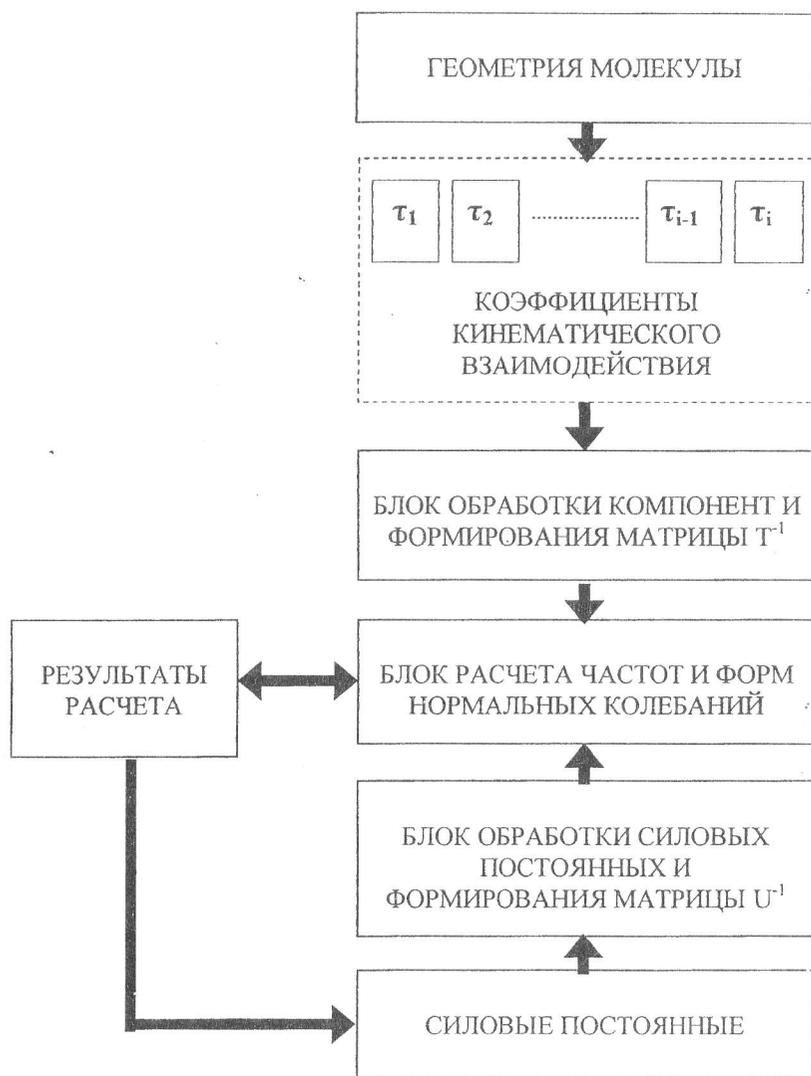


Рис. 15. Логическая схема работы алгоритма расчета частот и форм нормальных колебаний многоатомных молекул.

Список цитируемой и рекомендуемой литературы

1. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Оптические методы исследования молекулярных систем. М.: Изд-во МГУ. 1994.
2. Колебательные спектры в неорганической химии. Сб. статей под ред. Харитонов Ю.Я. М.: Наука. 1971.
3. Колебательная спектроскопия. Современные воззрения. Сб. статей под ред. А. Барнса и У. Орвелл Томаса. М.: Мир. 1981.
4. Панюшкин В.Т. Спектрохимия координационных соединений РЗЭ. Ростов н/Д. Изд-во РГУ. 1984.
5. Панюшкин В.Т. и др. Лантаноиды. Простые и комплексные соединения. Ростов н/Д. Изд-во РГУ. 1980.
6. Яцимирский К.Б. и др. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. Киев. Наукова думка. 1966.
7. Грибов Л.А. Введение в теорию и расчет колебательных спектров многоатомных молекул. Л.: Изд-во ЛГУ. 1965.
8. Коптев Г.С., Пентин Ю.А. Расчет колебаний молекул. М.: Изд-во МГУ. 1977.
9. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М.: Издательство. 1949.
10. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966.
11. Вильсон Е., Дешиус Дж., Кросс П. Теория колебательных спектров молекул. М.: Издательство. 1960.
12. Волькенштейн М.В. и др. Колебания молекул. М.: Наука. 1973.
13. Маянц Л.С. Теория и расчет колебаний молекул. М.: Изд-во АН СССР. 1960.
14. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Госфизматиздат. 1962.
15. Сушинский М.М. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. М.: Наука. 1969.
16. Свердлов Л.М., Конвер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука. 1970.
17. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М.: Мир. 1969.

Учебное пособие
БУКОВ Николай Николаевич
КОСТЫРИНА Татьяна Васильевна
АБРАМОВ Дмитрий Евгеньевич
ФУРСИНА Ангелина Борисовна

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.
Ч. 2. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ

Редактор *д.х.н. профессор Панюшкин В.Т.*

Подписано в печать 01.04.99. Формат 60 x 84/16. Бумага офсет-
ная. Печать трафаретная. Усл. печ. л. 1.86. Уч.-изд. л. 1.8.

Тираж 100 экз.

Заказ 1009.

Тираж напечатан с оригинал макета заказчика в типографии
ООО "Просвещение – Юг", Краснодар, ул. Селезнева, 2,
тел. 33-63-67