

PHYSICAL METHODS
OF RESEARCH
IN CHEMISTRY

L. V. VILKOV

The physical properties of molecules and substances allow for the identification of the chemical compounds, the establishment of their chemical structure, and the determination of the ways and mechanism of the chemical reactions. A general view of the direct and inverse problems of physical methods and their classification is discussed.

Физические свойства молекул и веществ позволяют идентифицировать химические соединения, устанавливать их химическое строение и выявлять пути и механизмы химических реакций. Рассматриваются общая характеристика прямых и обратных задач физических методов исследования и их классификация.

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ В ХИМИИ

Л. В. ВИЛКОВ

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

ВВЕДЕНИЕ

Важнейшей особенностью современной химии является использование новых физико-химических и физических методов исследования. Наряду с классическими характеристиками веществ такими, как элементный состав, плотность, температуры плавления и кипения, показатель преломления, активно используются структурные методы (рентгеноструктурный анализ, электронография, нейтронография), спектроскопические методы в широком диапазоне длин волн электромагнитного излучения (к новым методам можно отнести радиоспектроскопию и лазерную спектроскопию). Важное значение в химии имеют масс-спектрометрия и другие методы.

ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ И ВЕЩЕСТВ

В основе определения химических свойств находится молекулярная и структурная формулы веществ и реакционная способность. Обобщение химического эксперимента позволило создать теорию химического строения. Эта теория существенно обогатила науку о веществах, которой пользуются во многих других отраслях знаний [1].

Многие из химических свойств прямо или косвенно связаны с физическими свойствами. Существуют справочники, в которых приводятся все эти разнообразные физические свойства, например [2, 3]. Эти свойства важны сами по себе как характеристики вещества и для изучения взаимозависимости самих этих свойств. Так, известно различие атомной структуры алмаза и графита, а также их механических свойств.

Однако для химии важна связь физических и химических свойств. Например, если межъядерное расстояние углерод–углерод в исследуемом веществе равно 0,154 нм, то есть $r(\text{C}-\text{C}) = 0,154$ нм, то это означает, что атомы углерода связаны одинарной связью, и мы имеем так называемое корреляционное соотношение $r(\text{C}-\text{C}) = 0,154$ нм. В колебательном спектре кетонов $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1719 \text{ см}^{-1} = \nu(\text{C}=\text{O})$. Следовательно, наличие частоты 1719 см^{-1} , по-видимому, свидетельствует о присутствии карбонильной группы. Если в ультрафиолетовом спектре наблюдается полоса 214 нм, то это может быть отнесено к наличию в молекуле ациклического диена $\text{>C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}<$.

Таких примеров существует очень много. Важно отметить, что, к сожалению, теория химического

строения дает качественную или в лучшем случае полуколичественную картину соединения атомов в молекуле. Физические величины имеют определенные числовые характеристики. Поэтому мы можем в плане определения химического строения говорить о соответствии или корреляции физических величин и характеристик химического строения.

Особое значение физические методы имеют для целей определения состава веществ, то есть для аналитической химии. Это особый раздел применения физических методов в химии. Часто трудно разделить исследования состава и полной идентификации вещества. В большей степени в статье рассматриваются вопросы идентификации и особенностей химического строения веществ на основе физических методов.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЕЩЕСТВ В ХИМИИ

Строгого разграничения физико-химических и физических методов исследования нет. Однако под физическими методами обычно понимают многие, особенно современные методы, разработанные физиками и используемые в химии. Эти методы, естественно, не включают такие, как разделение перегонкой, перекристаллизацией, взвешивание, определение температур плавления и кипения, чисто термохимические и электрохимические методы и т.п. Условно наиболее характерные черты физического метода исследования в химии можно представить в виде схемы 1.

В основе физического метода лежит взаимодействие падающего излучения, потока частиц или какого-либо поля с веществом и измерение результата этого взаимодействия. Если обозначить измеряемое физическое свойство как x , а падающее излучение как I_0 , то результат взаимодействия $I(x)$ будет содержать информацию о свойстве x . I_0 и I могут быть одной и той же природы, как, например, рентгеновские лучи, падающие на кристалл I_0 и рассеянные кристаллом после взаимодействия $I(x)$, где x — структура кристалла. Направление стрелок от блока

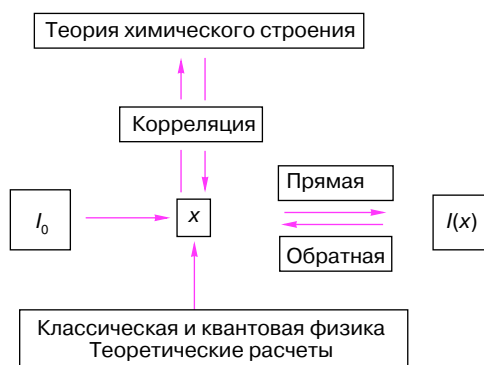


Схема 1.

I_0 к блоку x показывает распространение излучения от источника к объекту исследования. Стрелка от блока x к блоку $I(x)$ означает результат взаимодействия, если известен физический закон этого взаимодействия и известно физическое свойство x . Такая последовательность означает прямую задачу физического метода.

Но исследователя интересует и обратная задача: по результату взаимодействия найти свойство x . В определенном смысле это две разные задачи и далеко не всегда знание решения прямой задачи дает решение обратной задачи. Решение обратной задачи определяет возможности метода, его чувствительность. В тех случаях, когда обратная задача имеет устойчивое решение, говорят, что такая задача корректно поставлена. Под устойчивостью решения подразумевается малое влияние небольших отклонений в $I(x)$ на величину x . Определяемое физическое свойство x может иметь различную природу: межатомные расстояния или координаты атомов, которые символично можно обозначить r ; наборы частот колебаний атомов в молекуле

$$\sum_i^{\text{кол}} \nu_i$$

или наборы частот электронных переходов

$$\sum_j^{\text{эл}} \nu_j$$

и т.п.

Вертикальная система блоков схемы показывает, что некоторые физические свойства могут быть рассчитаны теоретически на основе классической физики или квантовой механики. Поскольку любая физическая теория опирается на определенную модель молекулы или вещества, то сравнение теории и эксперимента позволяет проверить модель, то есть теоретические построения.

Верхний блок соответствует набору химических свойств молекулы или веществ в понятиях теории химического строения, о которых сказано выше. В связи с тем, что на основе физического свойства x можно оценить некоторые химические свойства, как, например, по длине связи углерод–углерод определить ее кратность, то соответственно, зная химическое строение, возможно предсказать некоторые физические свойства. Если связь углерод–углерод одинарна, то ее длина должна быть равной 0,154 нм, частота карбонильной группы в кетонах 1719 см⁻¹ и т.д. Поэтому два блока — для x и теории химического строения — связаны двумя стрелками, направленными в противоположные стороны. Вторая особенность этой части схемы состоит в том, что стрелки имеют разрывы. Это означает отсутствие строгой функциональной связи между физическими величинами x и химическими свойствами. Такое соотношение величин можно назвать корреляцией.

Еще раз следует подчеркнуть, что многие определения носят относительный характер. Химики используют в основном те физические свойства, которые необходимы для установления химических свойств. В этом состоит задача химика: организовать всесторонние исследования вещества и его химических превращений. Любое вновь синтезируемое вещество должно быть изучено и охарактеризовано всеми возможными и необходимыми методами. В настоящее время это является нормой химического исследования.

В силу особенностей физических взаимодействий с веществом нет единого метода, который позволял бы определять все или очень большое число физических величин. Можно говорить о специализации в использовании физических методов исследования.

КЛАССИФИКАЦИЯ ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ В ХИМИИ

Классификация методов не может быть абсолютно строгой, поскольку не всегда удается выделить специфические свойства, определяемые данным методом. Но в целом возможно оценить наиболее важные характеристики методов исследования.

Спектроскопические методы

В большинстве этих методов измеряют зависимость интенсивности излучения I , прошедшего через вещество или рассеянное веществом, от частоты ν , то есть определяют функцию $I(\nu)$. В настоящее время диапазон частот распространяется на значения от минимальных $\nu \approx 10^6$ Гц в ядерном магнитном резонансе (ЯМР) до 10^{19} Гц (гамма-излучение). Частоты ν и длины волн λ излучения связаны про-

стым соотношением $c = \lambda\nu$, c – скорость света в вакууме. Для указанного диапазона частот длины волн изменяются от $\lambda \approx 200$ м до $\lambda \approx 3 \cdot 10^{-14}$ м. Столь значительный диапазон частот (длин волн) требует различных источников излучения и выявляет различные физические свойства вещества. Наблюдаемые частоты соответствуют разностям энергий E двух состояний молекул:

$$\nu_{1,2} = (E_2 - E_1)/h,$$

где h – постоянная Планка. Основные характеристики спектроскопических методов представлены в таблице 1. Переходами между уровнями энергии E_1 и E_2 “управляют” правила отбора. Это означает, что не все переходы возможны. Из таблицы видно, что разница, например, между двумя уровнями энергии валентных электронов (УФ-спектры – ультрафиолетовые спектры) $\Delta E(\text{УФ}) = E_2 - E_1$ значительно больше, чем ΔE (ЯМР).

Для химии важны не только абсолютные разницы ΔE , но их изменения в различных соединениях, вызванных изменениями в составе или под влиянием ближайшего окружения.

Наибольшее распространение для идентификации веществ получили колебательные и электронные спектры, а также спектры ядерного магнитного резонанса.

В колебательной спектроскопии важно иметь полный интервал частот от очень низких (порядка 10 см^{-1}), характерных для крутильных колебаний, до высоких значений (порядка 5000 см^{-1}). Частоты колебательных спектров используются также для расчета силовых полей молекул, то есть для определения различного типа сил взаимодействия атомов в молекуле. Так называемые силовые постоянные

Таблица 1. Основные характеристики спектроскопических методов

Вид излучения	Тип перехода (метод)	Область частот ν , Гц	Область длин волн, λ
Гамма-излучение	Ядерные переходы (ЯГР – ядерный гамма-резонанс)	10^{19}	0,03 нм
Рентгеновское излучение	Переходы внутренних электронов атомов (рентгеновская спектроскопия)	10^{17}	3 нм
Вакуумный ультрафиолет (УФ)	Переходы валентных электронов (электронные спектры)	10^{16}	> 30 нм
Видимая область	Переходы валентных электронов (электронные спектры)	10^{14}	< 3000 нм
Инфракрасное излучение	Колебательные переходы (ИК-спектроскопия)	10^{13}	< 30 мкм
Дальняя инфракрасная область	Скелетные колебания молекул, крутильные колебания	10^{12}	300 мкм
Микроволновая область	Вращательные переходы (вращательные спектры молекул)	10^{11}	> 3 мм
Короткие радиоволны	Переориентация ядерного или электронного спина (ЯМР – ядерный магнитный резонанс, ЯКР – ядерный квадрупольный резонанс, ЭПР – электронный парамагнитный резонанс)	$10^6 - 10^{10}$	0,03 – 300 м

для значительного числа групп атомов обладают свойством переносимости, то есть постоянством в рядах сходных по строению молекул.

Электронная спектроскопия является очень чувствительным и удобным методом для определения спектров поглощения, пропускания и отражения, изучения кинетики реакции, сопровождающихся спектральными изменениями. В обычных условиях спектры имеют диффузный характер, что ограничивает их применение веществами, имеющими хромофорные группы (ароматические циклы, кратные связи и т.п.). Эти спектры позволяют устанавливать наличие тех или иных групп в молекуле, то есть осуществлять групповой анализ, изучать влияние заместителей на электронные спектры и строение молекул, исследовать таутомерию и другие превращения.

Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) основан на взаимодействии внешнего магнитного поля с ядрами, имеющими магнитный момент, такими как ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{29}Si , ^{31}P , для которых спиновое квантовое число равно $1/2$, а также для ряда ядер со спиновым квантовым числом, большим $1/2$. Одни и те же ядра атомов в различных окружениях в молекуле показывают различные сигналы ЯМР. Отличие такого сигнала ЯМР от сигнала стандартного вещества, например тетраметилсилана, позволяет определить так называемый химический сдвиг, который обусловлен химическим строением изучаемого вещества. В методиках ЯМР есть много возможностей определять химическое строение веществ, конформации молекул, эффекты взаимного влияния, внутримолекулярные превращения и т.п.

Дифракционные методы

В дифракционных методах используются волновые свойства излучения и потока частиц электронов и нейтронов. Волновые свойства рентгеновских лучей были открыты в 1912 году немецким физиком Лауэ. Он заложил основы рентгеноструктурного анализа. Гипотеза о волновых свойствах частиц выдвинута французским физиком Луи де Бройлем в 1924 году. Эта гипотеза выражена простым соотношением между длиной волны λ , массой m и скоростью v движущейся частицы:

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

В 1927 году экспериментально подтверждено явление дифракции электронов. Позднее открыта дифракция нейтронов.

В дифракционных методах измеряют зависимость интенсивности рассеянного излучения от угла рассеяния θ , то есть функцию $I(\theta)$. При этом длина волны после рассеяния не изменяется. Имеет место так называемое упругое рассеяние. В основе дифракционных методов лежит простое соотношение для длины волны и расстояния между рассеивающими атомами r :

$$\lambda \leq r$$

Поскольку длины связей, как кратчайшие расстояния, находятся в интервале $0,1 - 0,25$ нм, то $\lambda \leq 0,25$ нм. Рентгеновские лучи, получаемые в рентгеновских трубках, имеют длины волн порядка $0,07 - 0,2$ нм. Длины волн электронных пучков составляют величины порядка $0,005$ нм. В нейтронографии потоки нейтронов характеризуются длинами волн порядка $0,15$ нм. Существенным ограничением использования нейтронов является то, что их источник связан с ядерным реактором.

Хотя эти три типа падающего излучения удовлетворяют основному соотношению дифракции, они используются несколько по-разному. Последнее объясняется различным характером взаимодействий рентгеновских лучей, электронов и нейтронов с веществом. Наиболее сильно рассеиваются электроны. Слабее всего рассеиваются нейтроны.

Поэтому рентгенография и нейтронография используются для исследований кристаллов и другой конденсированной фазы в макроскопических размерах. Электронография применяется для изучения тонких пленок, поверхностей и газов.

Наиболее широкое применение в химии нашли два метода:

1. **Рентгеноструктурный анализ**, который позволяет определять координаты атомов в трехмерном пространстве кристаллических веществ от простейших соединений типа NaCl до сложных белков.

2. **Газовая электронография**, с помощью которой определяют геометрию свободных молекул в газах, то есть молекул, не подверженных влиянию соседних молекул, как это имеет место в кристаллах.

Сопоставление данных обоих методов для одних и тех же веществ дает возможность оценить влияние кристаллического поля на молекулу.

Оптические методы

Оптическими методами изучают распространение, рассеяние и поглощение света в веществе. Физические величины, которые измеряют, представляют следующий ряд:

1) n – показатель преломления: $n = c/v$, где c – скорость света в вакууме, v – скорость света в веществе;

2) α – угол поворота плоскости поляризации линейно поляризованного света при прохождении через оптически активное вещество, которое вращает плоскость поляризации падающего линейно поляризованного света;

3) ρ – коэффициент деполаризации, то есть отношение интенсивности рассеянного под углом 90° света с поляризацией, перпендикулярной плоскости падающего линейно поляризованного света I_\perp , к интенсивности рассеянного света с параллельной поляризацией I_\parallel , то есть $\rho = I_\perp / I_\parallel$.

4) $\Delta n = n_\parallel - n_\perp = f(E_\parallel^2)$ – эффект Керра, где n_\parallel и n_\perp – показатели преломления для линейно

поляризованных лучей, распространяющихся вдоль электрического поля E_{\parallel} и перпендикулярно этому полю соответственно;

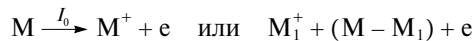
5) $\alpha(B)$ – эффект Фарадея, где $\alpha(B)$ – зависимость угла поворота плоскости поляризации света от величины магнитного поля B ;

б) $\epsilon(\lambda)$ – молярный коэффициент поглощения света как функция λ и др.; этот параметр определяется также в спектроскопических методах.

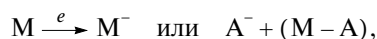
Результаты оптических методов используются для идентификации веществ, выявления взаимного влияния атомов в молекуле, расчета поляризуемости молекул, отнесения частот в колебательном анализе, изучения влияния растворителя на исследуемую систему и т.д.

Масс-спектрометрия и спектроскопия электронов

Эта группа методов отличается от предыдущих тем, что в результате взаимодействия какого-либо падающего излучения или потока частиц на вещество измеряются потоки других частиц. Так, в масс-спектрометрии падающим потоком может быть поток электронов, ультрафиолетовое излучение, поток заряженных атомов или молекул, то есть ионов, которые порождают потоки молекулярных ионов изучаемого вещества или осколочных ионов, получившихся в результате распада молекулярного иона по схеме



или



где I_0 – поток электронов e , электромагнитное излучение $h\nu$, заряженные атомы аргона Ar^+ , заряженные более простые молекулы R^+ , неоднородное электрическое поле E и т.д. В масс-спектрометрии измеряют ионные токи $I(M^+)$, $I(M_1^+)$ или $I(M^-)$ и т.п.

Методом масс-спектрометрии определяют молекулярные массы, идентифицируют вещества, устанавливают химическое строение веществ, изучают теплоты испарения и реакций, механизмы химических реакций, измеряют потенциалы ионизации и энергии разрыва химических связей.

В методах рентгеновской электронной спектроскопии (РЭС) и оптической электронной спектроскопии (фотоэлектронной спектроскопии, ФЭС) падающим излучением I_0 является рентгеновское или ультрафиолетовое излучение. Однако в отличие от масс-спектрометрии измеряют энергии потока электронов, вырванных из молекулы или вещества, то есть измеряют $I(E_{en})$.

Рентгеновское излучение вырывает электроны из внутренних оболочек атомов веществ. Поэтому метод РЭС позволяет определять энергию связи внутренних электронов остовов атомов в молекуле и веществе. Методом ФЭС определяют последова-

тельные потенциалы ионизации из валентной оболочки атомов в молекуле. Оба эти метода дают возможность идентифицировать вещества и изучать закономерности влияния атомов ближайшего окружения на энергию связи электронов в атомах на разных орбиталях.

Диэлькометрия и магнетохимия

В зависимости от величин электрических дипольных моментов или магнитных характеристик веществ внешние электрическое и соответственно магнитное поля изменяют поведение вещества в этих полях по сравнению с поведением в отсутствие поля.

Измерения диэлектрической проницаемости ϵ позволяют определить величину электрического дипольного момента μ , который характеризует полярность молекул. Кроме того, величина μ является источником структурной информации при использовании аддитивных расчетных схем.

Магнетохимические исследования дают возможность оценивать по степени парамагнетизма число неспаренных электронов в атомах вещества (парамагнитные вещества втягиваются в магнитное поле). Диамагнетики выталкиваются магнитным полем и степень этого выталкивания обусловлена электронным строением молекул и вещества. Особенно показательно различие молярных диамагнитных восприимчивостей χ_d , параллельных и перпендикулярных плоскости молекул бензола, нафталина и других ароматических углеводородов. Это доказывает существование электронных токов в плоскостях ароматических молекул.

ИНТЕГРАЦИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Физические величины, полученные разными физическими методами, дают не только более полное описание физического состояния веществ, но и более полное описание химического строения веществ. Так, если рентгеноструктурное исследование не позволило определить координаты легких атомов водорода, то метод ЯМР (имеется в виду протонный резонанс) дополняет картину химического строения вещества.

Рентгенография и нейтронография дополняют друг друга тем, что в рентгеноструктурных исследованиях определяют полное распределение электронной плотности кристаллических веществ, а в нейтронографических исследованиях – положение ядер атомов таких веществ. При совместной обработке данных рентгенографии и нейтронографии находят распределение электронной плотности в химических связях. Этого достигают тем, что из полной электронной плотности атомов вещества вычитают электронную плотность атомных остовов, положения которых вычисляют из данных нейтронографии.

Более надежно и полно определяются геометрические параметры молекул веществ в газовой фазе,

если используют одновременно данные газовой электронографии, микроволновой спектроскопии, колебательной спектроскопии и результаты квантово-химических расчетов.

Только совместное использование данных перечисленных методов позволяет решить поставленную задачу. Так, были определены структуры многих соединений: акролеина $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$, 1,1-дифторэтилена $\text{F}_2\text{C}=\text{CH}_2$, фосфабензола $\text{C}_5\text{H}_5\text{P}$, арсабензола $\text{C}_5\text{H}_5\text{As}$ и др.

Поляризуемость молекул в общем случае выражается тремя числами, которые характеризуют различную поляризацию молекул в трех направлениях трехмерного пространства. Так, молекула хлорбензола имеет три так называемых главных значения для поляризуемости: наибольшие вдоль кольца и меньшие в перпендикулярном направлении. Однако для того, чтобы экспериментально определить эти значения, необходимо совместно обработать данные по измерениям показателя преломления, изучить эффект Керра, найти электрический дипольный момент.

Список таких примеров может быть продолжен.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье рассмотрен весьма сложный вопрос об использовании физических методов исследования в химии. Изложенный материал представлен с целью показать, что объединение физики и химии помогает более глубоко познавать явления природы и, в частности, химические явления. В связи с решением физических задач возникают очень сложные математические задачи, так как обработка эксперимента, прямая и обратная задачи физических методов требуют привлечения математической теории и вычислительных методов.

В связи со столь сложными проблемами в использовании физических методов имеет место специализация ученых. Как и в медицине, являющейся очень наглядным примером, специалисты работают в относительно узких областях, которые требуют очень глубоких знаний и экспериментальных навыков. Практически каждый из физических методов является областью специализации. Однако как физик, так и химик, должны иметь представление о возможностях различных методов. Химик должен правильно ставить задачу. Физик должен не только решать ее, но и знать, как его результаты сопоставляются с другими методами.

Очень часто химик и физик, а также математик представлены в одном лице. Сначала химик ставит задачу, а потом для ее решения работает как физик и математик.

Общие представления о физических методах исследования можно найти в книгах, учебных пособиях и сборниках, как, например, [4 – 8]. К сожалению, материал в указанной литературе выходит за рамки школьной программы. Но при большом интересе к предмету он окажется очень полезным.

Этот материал будет способствовать большим контактам химиков, физиков и математиков в школе, лучшему формированию учебных программ.

Следует отметить еще одно важное обстоятельство. В связи со сложностью и дороговизной оборудования и различными возможностями методов распространение и широта использования физических методов существенно неодинаковы. Наиболее широко используются методы колебательной спектроскопии, масс-спектрометрии, ультрафиолетовой спектроскопии и ядерного магнитного резонанса. К более ограниченному по использованию в химических исследованиях относятся методы микроволновой спектроскопии, ядерного гамма-резонанса, ядерного квадрупольного резонанса, газовой электронографии, фотоэлектронной спектроскопии и др.

В столь сложной ситуации помогает кооперация ученых, которая позволяет решать возникающие проблемы.

В другой статье будут даны результаты применения физических методов в химии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химический энциклопедический словарь. М.: Советская энциклопедия, 1983.
 2. Физический энциклопедический словарь. М.: Советская энциклопедия, 1983.
 3. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976.
 4. *Афанасьев В.А., Заиков Г.Е.* Физические методы в химии. М.: Наука, 1984. (Серия "История науки и техники").
 5. *Драго Р.* Физические методы в химии. Т. 1, 2. М.: Мир, 1981.
 6. *Вилков Л.В., Пентин Ю.А.* Физические методы исследования в химии. Структурные методы и оптическая спектроскопия. М.: Высшая школа, 1987.
 7. *Вилков Л.В., Пентин Ю.А.* Физические методы исследования в химии. Резонансные и электрооптические методы. М.: Высшая школа, 1989.
 8. Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. 1985. Т. 30. N 2.
- Номер посвящен новым методам и приборам для химических анализов и исследований.

* * *

Лев Васильевич Вилков, доктор химических наук, профессор кафедры физической химии Химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Избран членом Норвежской академии наук. Область интересов: строение и стереохимия молекул, газовая электронография, совместное использование данных газовой электронографии, колебательных и вращательных спектров и неэмпирических квантовохимических расчетов для определения геометрии свободных молекул (молекул в газовой фазе). Сочинил шесть монографий и учебников и более 250 статей.