

КАФЕДРА
МОЛЕКУЛЯРНОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ

См. сайт <http://molsp.phys.spbu.ru/>
Корпус А, комнаты 104, 201, 204

1. Молекулярная спектроскопия

Большая часть экспериментальных методов молекулярной спектроскопии основана на изучении отклика молекул на то или иное воздействие. Дело в том, что характеристики отклика зависят от внутреннего строения объекта исследования. Если молекулы подвергаются воздействию электромагнитного излучения («света»), содержащего фотоны с различной частотой, то отклик молекул является функцией частоты. Такой отклик называется спектром. Другими словами, спектроскопия - это раздел физики, который занимается изучением взаимодействия электромагнитного излучения с веществом.

Молекулярная спектроскопия занимается спектрами молекул и молекулярных комплексов. Молекулы при этом могут быть, как изолированными (в разреженном газе), так и находящимися в конденсированном состоянии - плотном газе, твердом теле, жидкости, или в смесях с другими веществами. Для получения информации о самой молекуле лучше всего исследовать спектры в разреженном газе. Однако интереснее исследовать молекулы в жидкой или твердой фазах, поскольку в этом случае можно получить информацию о взаимодействии изучаемых молекул с другими молекулами. Обычно спектроскопию разделяют по диапазону частот или длин волн λ (в качестве частоты часто используется волновое число $\tilde{\nu} \equiv \nu = 1/\lambda$) электромагнитного излучения (рис 1.): **на инфракрасную** (частота $\nu \sim 10 - 12000 \text{ см}^{-1}$ или длина волны $\lambda \sim 0.1 \text{ см} - 800 \text{ нм}$), **видимую** ($\nu \sim 14000 - 25000 \text{ см}^{-1}$ или $\lambda \sim 700 - 400 \text{ нм}$) и **ультрафиолетовую** (ν больше 25000 см^{-1} , т.е. λ короче 400 нм),

С практической точки зрения спектроскопия является наиболее важным инструментом для исследования мира. Именно спектры атомов являлись основным способом проверки справедливости квантовой механики. Открытие спектров в 1859 году, привело к обнаружению ряда новых химических элементов, позволило однозначно определять, из каких элементов состоит данное вещество или смесь веществ. Широко известна история об открытии гелия, который был первоначально обнаружен по спектру на Солнце, и только спустя 14 лет гелий был найден на Земле. Состав Солнца и других звезд известен нам именно из их спектров, а это позволяет строить различные астрофизиче-

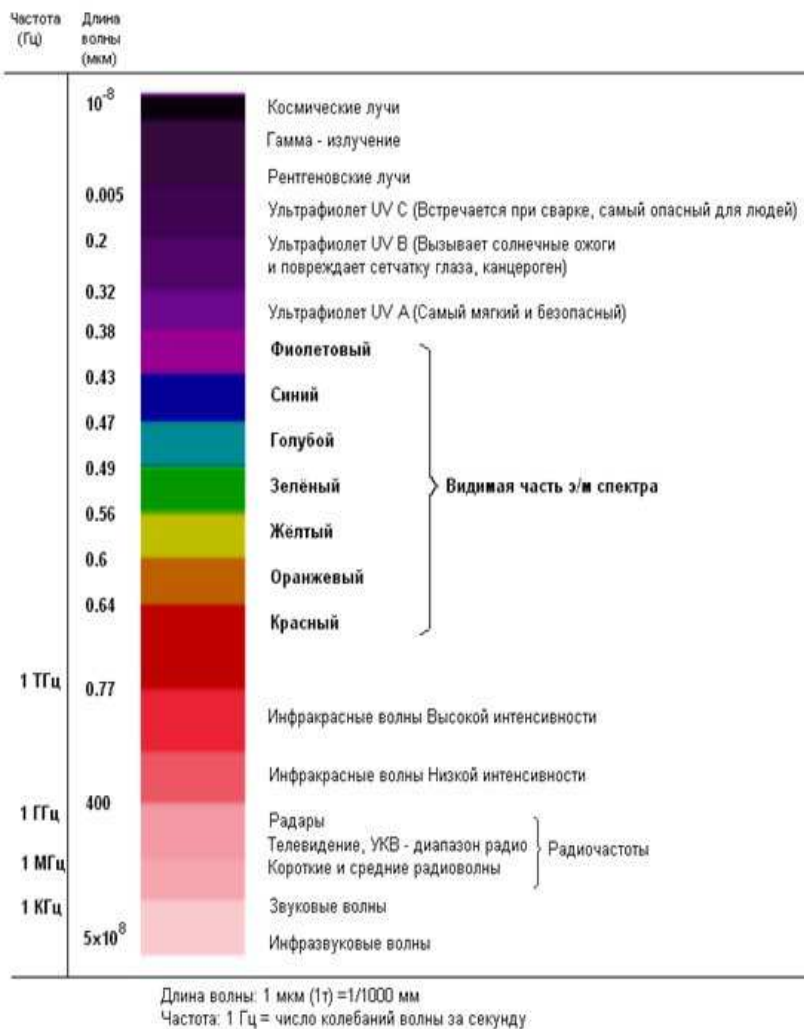


Рис. 1 Шкала электромагнитного излучения

астрофизические теории и космологические модели. Спектры позволяют нам исследовать атмосферу Земли и даже атмосферы других планет, узнать о наличии в космосе простых молекул и органических веществ. Важной частью молекулярной спектроскопии является **спектроскопия взаимодействующих молекул**, с помощью которой удастся узнать не только состав и структуру молекул, но и изменения, происходящие в них в случае реальных газов, жидкостях и кристаллах, а также при образовании молекулярных комплексов и кластеров.

В прикладном смысле молекулярная спектроскопия находит широкое применение в химии, биологии, медицине, криминалистике, исследовании артефактов, астрономии и смежных дисциплинах как мощный инструмент, позволяющий идентифицировать выбранные соединения или группы соединений, а также судить о характере и особенностях взаимодействий в конкретных условиях эксперимента или моделируемого процесса.

2. Основные положения спектроскопии

Экспериментальное объяснение спектров разных атомов, а потом и молекул, стало возможным в рамках квантовой механики. Первое объяснение было дано в рамках модели атома Бора, которая является переходной между классической физикой и квантовой механикой. В 1913 году Нильс Бор сформулировал два основных постулата о существовании стационарных состояний, в которых энергия принимает дискретные последовательные значения, и о квантовых переходах между состояниями.

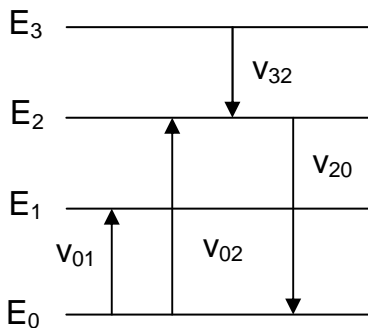
Согласно первому квантовому закону, атомная система устойчива только в определенных (стационарных) состояниях, соответствующих некой (дискретной или непрерывной) последовательности значений энергии E . Любое изменение энергии связано со скачкообразным переходом системы из одного стационарного состояния в другое

$$E_0, E_1, E_2, \dots (E_1 < E_2 < E_3) \quad (1).$$

В соответствии с законом сохранения энергии - переходы из одного состояния в другое связаны с получением (поглощением) или потерей (излучением) энергии системой. Второй квантовый закон гласит, что такое излучение будет монохроматическим (с одной частотой) и его частота определяется соотношением

$$E_i - E_j = h\nu, \quad (2)$$

где h - постоянная Планка, ν - частота перехода. Таким образом, каждому возможному переходу между уровнями в атоме соответствует определенная спектральная линия, характеризуемая в спектре монохроматическим излучением с частотой $\nu = \text{const}$. При переходе с нижнего уровня на верхний энергия поглощается, а при переходе с верхнего уровня на нижний испускается (рис. 2).



Эти объяснения, верные в рамках модели атома Бора, оказываются верными и для квантовой механики. В отличие от простейшей модели квантовая механика, позволяет рассчитать для каждого атома значение энергии уровней в выражении (1). Электроны не являются классическими частицами и поэтому нельзя считать, что они двигаются по определенным траекториям. Можно говорить только о вероятности наблюдения электронов в той или иной области пространства, см., например, рис 3. Согласно квантовой механике, вся информация об

Рис. 2 Схема энергетических уровней квантовой системы

Рис. 3 shows two circular images of electron density distribution around a carbon atom. The left image shows a single, diffuse, blue circular glow. The right image shows a more complex, double-lobed blue glow, indicating a higher-order quantum state.

Рис. 3

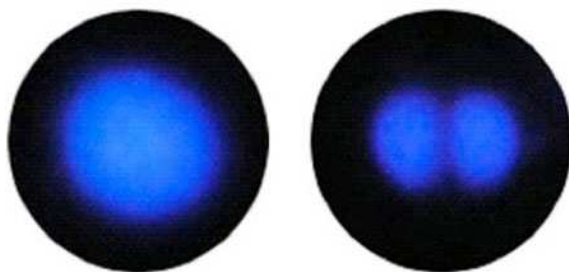


Рис. 3 Распределение электронной плотности вокруг атома углерода

электронной оболочке атома или молекулы содержится в так называемой волновой функции Ψ , квадрат модуля которой $|\Psi|^2$ даёт указанную вероятность. Зная волновую функцию, можно рассчитать любой параметр атомно-молекулярной системы.

3. Спектры атомов

Уровни энергии отличаются для разных атомов, поэтому каждый атом характеризуется своей совокупностью спектральных линий. При этом атомы в разных энергетических состояниях существуют с разной вероятностью, и следовательно, количества фотонов с разной частотой будут различаться. В результате мы получаем зависимость интенсивности от частоты электромагнитного излучения, то есть атомный спектр (рис 4).

Спектр атома дискретный, он состоит из отдельных, очень узких линий, но так как оптические приборы не идеальны и искажают спектр, то на выходе спектральные линии имеют заметную ширину. Можно сказать, что чем лучше спектральный прибор, тем ширина атомных линий меньше. Можно выделить две основные группы спектров – это спектры поглощения и испускания. Первыми спектрами, с которых началось изучение были как раз спектры испускания, типичный примером такого спектра является пламя. Нагретое вещество излучает фотоны, наблюдаемый спектр при этом в первую очередь зависит от температуры. Для идеального случая, когда излучение находится в равновесии с веществом, спектр вообще зависит только от температуры и называется спектром излучения черного тела.

В общем случае, для того чтобы получить спектр испускания надо возбудить атомную систему. Это делают, например, с помощью оптического возбуждения – то есть подсвечивают систему, конечно при этом свет не обязательно должен быть видимым. Поглотив фотон, атом переходит в возбужденное состояние, если всю полученную при этом энергию атом отдаст за счет излучения (а, например, не другим атомам при столкновении с ними), то мы будем наблюдать резонансное испускание фотона. Впервые оно было получено в 1905 году в парах натрия. Необходимо также учитывать, что излучение не только поглощается веществом, но также и рассеивается. При этом может меняться частота излучения – и возникает, так называемое, комбинационное рассеяние. Помимо оптических используются и электрические способы возбуждения атомов, например, в люминесцентных лампах и в «неоновой» рекламе.

Спектры поглощения возникают при прохождении света через вещество и поглощении из падающего потока фотонов определенной частоты. В результате, в излучении, регистрируемом после прохождения через вещество, интенсивность излучения на некоторых частотах заметно ослаблена или даже равна нулю. Такие спектры позволяют провести

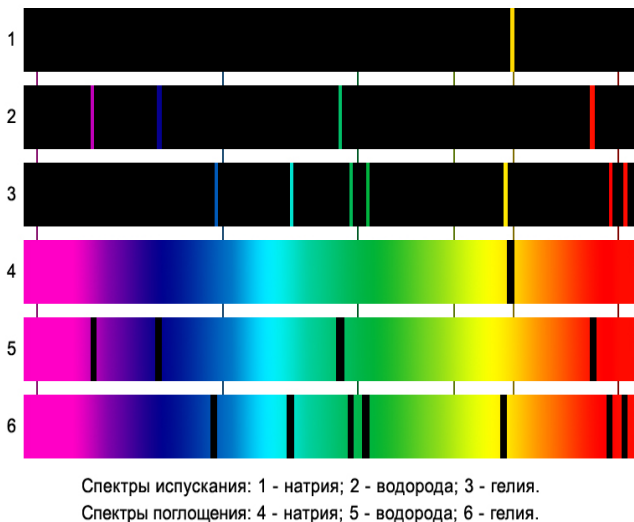


Рис. 4 Атомные спектры испускания и поглощения в видимой спектральной области

качественный и количественный анализ вещества и рассчитать его состав. В частности, именно по спектрам поглощения, изучают состав атмосферы Солнца и низкотемпературных звезд.

4. Молекулярные спектры.

Атомов, как известно, чуть больше 100. Однако молекул, значительно больше – миллионы, если считать все органические соединения, при этом молекулярные спектры не сводятся к сумме атомных спектров, они значительно сложнее. Так как большая часть окружающего нас мира - особенно биологического, в основном построена из

молекул, информация о строении молекул, и об изменении их свойств в результате взаимодействия друг с другом исключительно важна. Свойства молекул можно изучать экспериментальными и теоретическими методами, рассматривая отклик молекул на некоторое внешнее воздействие. Связь между видом отклика и внутренними свойствами молекул устанавливается при теоретическом рассмотрении, в результате чего создаются модели молекул разной степени строгости, в которых свойства молекул описываются с привлечением ряда параметров. В качестве таких параметров рассматриваются, в частности, расстояния между атомами, углы между связями, мультипольные электрические моменты, поляризуемости, восприимчивости разных рангов, внутренняя энергия молекулы в конкретных состояниях, частоты и интенсивности спектральных переходов и другие. Число таких параметров стремительно растет, по мере того, как исследование молекул становится более детальным, и может измеряться сотнями. Свойства молекул интересны не только сами по себе, их необходимо также знать при создании современных технологий, например, при конструировании газовых лазеров, при синтезе сверхчистых веществ, при создании новых лекарственных препаратов и во многих других случаях.

По сравнению с атомами молекулы обладают более сложной внутренней динамикой. Помимо движения электронов необходимо учитывать колебания молекул (изменения относительного расположения атомных ядер) и их вращение в пространстве. Энергия молекулы может быть, с достаточной степенью точности, представлена как сумма энергий электронного $E_{эл}$, колебательного $E_{кол}$ и вращательного $E_{вращ}$ движений:

$$E = E_{эл} + E_{кол} + E_{вращ} \quad (3)$$

При этом оказывается, что электронная энергия (порядка нескольких эВ, $1\text{эВ} \approx 8000\text{ см}^{-1}$) много больше колебательной энергии (десятые и сотые доли эВ), которая в свою очередь много больше вращательной энергии (тысячные и десятитысячные доли эВ).

$$E_{эл} \gg E_{кол} \gg E_{вращ} \quad (4)$$

Энергия молекул, также как и энергия атомов, квантуется. При этом, можно, с хорошей степенью приближения квантовать сначала электронную энергию, затем колебательную, а потом вращательную энергию. При переходе молекулы из одного состояния в другое (**рис.7**)

могут изменяться все три части полной энергии – электронная, колебательная и вращательная. Соответственно и спектры молекул можно подразделить на электронные, колебательные и вращательные, так как эти спектры отличаются по диапазонам частот. Отдельное место занимают так называемые трансляционные спектры, обязанные своему появлению межмолекулярным взаимодействиям, возникающим в процессе трансляционного (поступательного) движения частиц.

5. Электронная структура молекул и электронные спектры

Большая часть характеристик молекул определяется строением их электронной оболочки. Как отмечалось выше, информация об электронной оболочке молекулы содержится в волновой функции, зная которую можно рассчитать любой параметр атомно-молекулярной системы. В качестве примера рассмотрим молекулу HF,

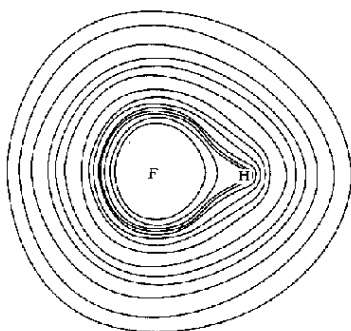


Рис.5. Контурная диаграмма распределения электронной плотности в молекуле HF.

Распределение электронной плотности может быть рассчитано или определено экспериментально и представлено в виде сечения молекулы HF некоторой плоскостью. Точки с одинаковой плотностью представлены линиями. Распределение не симметрично.

Большая плотность сосредоточена вблизи атома фтора, тем не менее, часть электронов распределена между атомами фтора и водорода. Представление о распределении электронной плотности в молекуле

воды можно получить из схемы, приведенной на **рис.6**, где отмечены области максимальной концентрации электронного облака

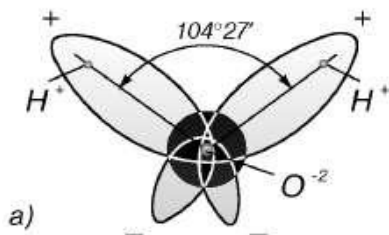


Рис.6 Схема распределения электронной плотности в трехатомной молекуле H_2O

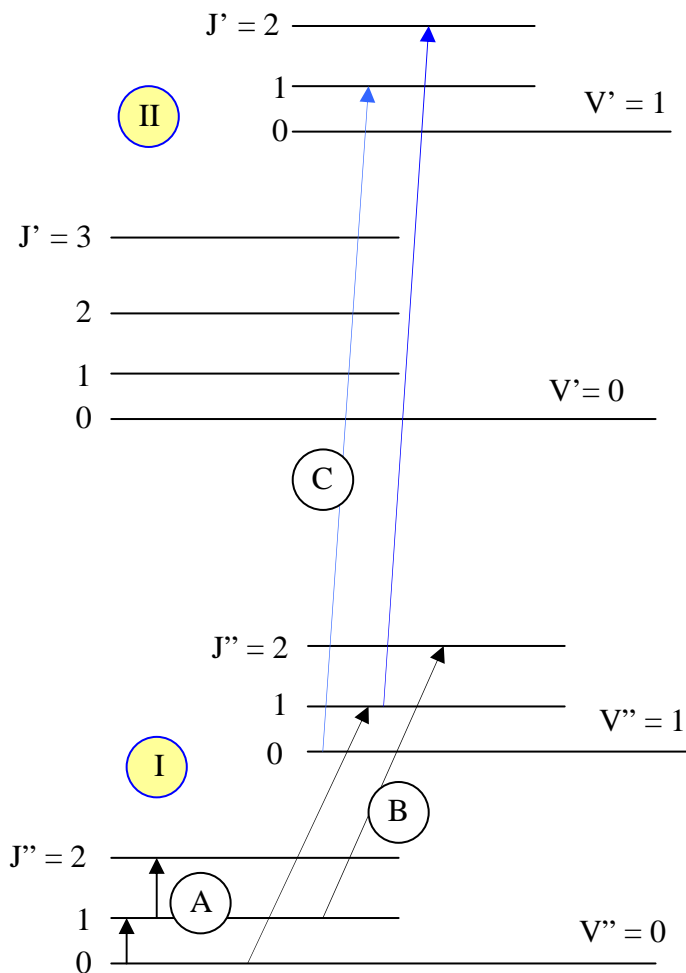


Рис. 7 Схема уровней простой молекулы, J'' , J' –квантовые числа вращательных уровней, V' , V'' – квантовые числа колебательных

уровней, I, II – электронные уровни. Здесь, как обычно принято в спектроскопии, величины, относящиеся к верхним состояниям обозначены одним штрихом, а величины, относящиеся к нижнему – двумя штрихами.

Для нахождения волновой функции Ψ необходимо решать уравнение Шредингера для разных молекул, используя пакеты компьютерных программ, реализующих эти методы. Это позволяет рассчитывать практически любые свойства молекул без использования эмпирических данных. Результаты таких расчетов можно использовать для описания так называемых электронных спектров (**рис. 7**, переход C), которые связаны с перестройкой электронной оболочки, сопровождающейся значительными изменениями энергии молекул (порядка нескольких электрон-вольт). Изменение электронной энергии обычно сопровождается одновременными изменениями колебательной и вращательной энергии. При этом получают спектры, которые, строго говоря, называются электронно – колебательно – вращательными (сокращенно электронными) спектрами.

6. Колебательно-вращательные спектры

Значительный объем информации о свойствах молекул может быть получен при изучении колебательно-вращательных спектров. Такие спектры связаны с изменениями в колебательном и вращательном движении молекул, **рис.7, В**. Энергии фотонов, поглощаемых (или излучаемых) при их регистрации на один - два порядка меньше энергии фотонов в электронной области спектра, такие спектры расположены в инфракрасной области. Высокая информативность колебательно-вращательных спектров связана с их структурированностью, см. например, **рис.8**

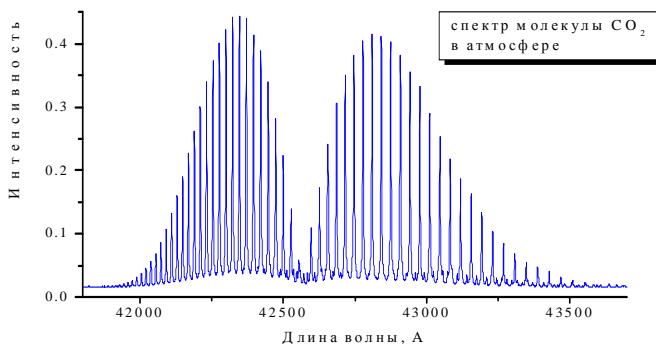
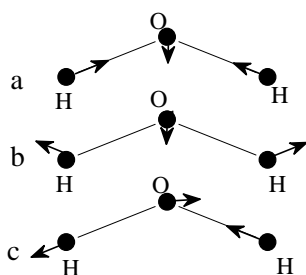


Рис. 8 Колебательно-вращательный спектр молекулы CO₂

Наличие богатой структуры усложняет интерпретацию этих спектров и, следовательно, затрудняет (не для профессионалов) получение информации о свойствах молекул. Эта проблема может быть решена только при достаточно точном теоретическом описании движений ядер в поле электронов. Сложность задачи заключается в том, что все ядра двигаются одновременно и перемещение одного ядра влияет на характер движения другого. Таким образом, необходимо с высокой точностью решать сложное уравнение движения с большим числом неразделяемых переменных. Задача ещё более усложняется, если необходимо изучать не отдельные молекулы, а составленные из молекул комплексы, которые представляют интерес, например, для нанотехнологических и кинетических исследований.

7. Колебательная спектроскопия

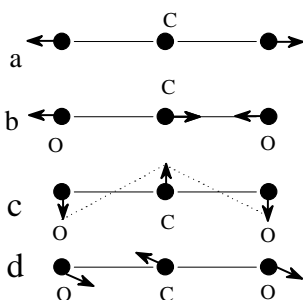
С точки зрения изучения строения молекул и комплексов наиболее информативной является колебательная спектроскопия. При колебаниях изменяются во времени положения атомных ядер относительно друг друга. Так же как и в атоме (см. формулу (2)) изменение энергии колебаний ядер в молекуле сопровождается либо испусканием фотона, либо его поглощением, причем частота этого фотона будет пропорциональна изменению энергии.



Колебания многоатомной молекулы можно приближенно рассматривать как совокупность отдельных колебаний, аналогичных колебанию двухатомной молекулы. Молекулы имеют много

колебательных степеней свободы - нелинейная молекула, состоящая из N атомов, имеет $3N - 6$ колебательных степеней свободы, 3 вращательных и 3 поступательных степени свободы. У линейной многоатомной молекулы число колебательных степеней равно $3N - 5$. Откуда же берется так много степеней свободы? Рассмотрим две всем известных трехатомных молекулы: воды H_2O (рис.9) и двуокиси углерода CO_2 (рис.10). У молекулы воды три колебательные степени свободы - у нее могут двумя способами меняться длины связей (а, с), и одним способом угол (b).

Рис.9 Колебания молекулы воды



Молекула двуокиси углерода линейная, у нее 4 степени свободы. Есть два вида колебаний атомов в молекуле, при которых сохраняется линейность молекулы (а и b), и два деформационных колебания в плоскости (с) и перпендикулярно плоскости (d), когда молекула перестает быть линейной.

Рис.10 Колебания молекулы CO_2

В общем случае колебания можно разделить на полносимметричные (когда сохраняется симметрия молекул) и несимметричные, когда симметрия молекул понижается. Надо отметить, что без знания теории групп профессиональному спектроскописту не обойтись.

Колебания как двухатомных, так и многоатомных молекул при малых амплитудах с хорошей степенью приближения, можно считать гармоническими. Гармоническими называются колебания, потенциальная энергия которых равна

$$U = 0.5 kq^2, \quad (5)$$

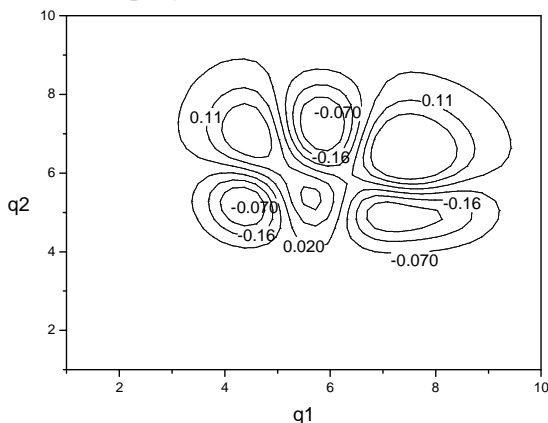
где q - колебательная координата, k - силовая постоянная, характеризующая квазиупругие силы. Конечно, это только первое приближение, для многих задач необходимо учитывать ангармоничность колебаний, то есть отличие потенциальной энергии от параболы (5).

Частоты колебаний в молекуле квантуются и подчиняются строгим правилам отбора, которые разрешают переходы только между опре-

деленным уровнями. Правила отбора определяются только симметрией молекул и могут быть найдены методами теории групп без необходимости решать уравнение Шредингера. В общем случае для получения колебательно-вращательных спектров необходимо решить многомерную ангармоническую колебательную задачу.

Если для расчета электронной структуры молекул уже созданы международные компьютерные программы высокого уровня, то для многомерных ангармонических колебательных задач еще не сформулированы универсальные и надежные методы решения. На кафедре молекулярной спектроскопии достигнут значительный прогресс в этом направлении. Были предложены методы решения, сформулированы алгоритмы и составлены компьютерные программы. Это позволило нам неэмпирически рассчитывать структуру колебательных спектров с высокой точностью, независимо определять многие параметры молекул и комплексов, и в ряде случаев исправлять общепринятую интерпретацию.

В рамках этих методик на первом этапе рассчитываются электронные оболочки атомно-молекулярных систем, в частности, рассчитываются многомерные поверхности электронной энергии, которая в адиабатическом приближении (считая энергию постоянной) является потенциальной энергией для ядерных движений. Далее с использованием этих потенциалов можно решить колебательные уравнения движения для разного числа колебательных степеней свободы. Это позволяет проанализировать детали внутренней динамики многоатомных систем. Например, на рисунке 11 показаны контуры колебательной волновой функции, зависящей от двух колебательных степеней свободы q_1 и q_2 . Из рисунка видно, что данное колебательное состояние соот-



ветствует двукратному возбуждению движения по координате q_1 и однократному возбуждению движения по координате q_2 .

Такой анализ необходим чтобы узнать какие колебательные степени свободы необходимо строго

Рис.11 Вид колебательной волновой функции одного из возбужденных состояний двумерной колебательной системы.

рассмотреть, чтобы с достаточной точностью описать конкретный спектр или некоторое свойство молекулы.

8. Взаимодействие молекул, изменения спектров

Важной областью спектроскопии является исследование спектров молекулы или комплекса в матрицах (твердых растворах в инертных растворителях), в растворах газов и жидкостей. В отличие от спектров изолированных молекул, спектры в конденсированной среде характеризуют не одну молекулу, а систему молекула - среда. На молекулу, чей спектр мы изучаем, влияют окружающие молекулы, и если в разреженных газах таким влиянием можно пренебречь, то в кристаллах и флюидах (плотных газах, жидкостях, аморфных телах) влияние среды весьма заметно. Именно молекулярная спектроскопия является одним из самых мощных инструментов изучения взаимодействий между молекулами. Надо отметить, что исследование спектров изолированных молекул на сегодня, пожалуй, уже не так актуально для физиков. Между тем, спектроскопия продолжает служить важным инструментом определения химического строения неизвестных до эксперимента молекул, для исследования димеров или комплексов. С точки зрения фундаментальной спектроскопии одной из важных задач на сегодняшний день является исследование спектров взаимодействующих систем.

Известно, что в спектре молекулы в конденсированной среде по сравнению с изолированной молекулой наблюдаются сдвиги полос, изменение их абсолютной интенсивности, формы (то есть ширины и асимметрии), и поляризации, регистрируется появление новых полос в спектрах, а иногда и исчезновение старых полос. Все эти изменения наблюдаются непосредственно в экспериментальном спектре.

С другой стороны в этих спектрах можно найти частоты колебаний для изолированных молекул (из решения уравнений Шредингера) или для не слишком больших ассоциатов (комплексов), в последнем случае учитывается взаимодействие молекул друг с другом. Сравнивая экспериментальные спектры с результатами расчета, можно определить различные параметры комплексов.

Ситуация усложняется, если нам надо рассчитать взаимодействие с окружающими молекулу (или комплекс) частицами среды, так как при

решении такой задачи надо учесть совокупность межмолекулярных взаимодействий. Это можно осуществить через расчет эффективного взаимодействия, действующего на молекулу, или непосредственно рассчитать структуру системы.

В последнем случае эффективным оказывается использование методов компьютерного моделирования, в которых абстрактная модель реальной системы моделируется с помощью компьютера. Компьютерное моделирование часто называют методом компьютерного или вычислительного эксперимента. Действительно, мы можем в какой то степени трактовать компьютерное моделирование, также как и эксперимент. При этом аналогом вещества будет модель, прибора – компьютерная программа, калибровки – тестирование программы, измерения – расчет параметров. Компьютерное моделирование позволяет узнать положение ансамбля из сотен молекул, и таким образом учесть в модели межмолекулярные взаимодействия в среде. Есть также возможность непосредственно рассчитать спектр, исходя из динамики системы. Для расчетов используются два основных метода компьютерного моделирования - метод Монте -Карло (в нем частицы случайным образом меняются свое положение в системе) и молекулярную динамику (моделирование движения молекул).

9. Молекулярные комплексы и водородная связь

Наиболее часто комплексы образуются в результате так называемого ван дер Ваальсового взаимодействия. Это достаточно слабое взаимодействие: его энергия обычно составляет менее нескольких килокалорий на моль (для сравнения, обычная химическая связь имеет энергию порядка 50 – 100 ккал/моль). Образование таких комплексов не ведет к сильному изменению спектров участвующих в этих комплексах молекул, однако эти изменения позволяют определить различные характеристики потенциала взаимодействия. Промежуточное положение между ван дер Ваальсовыми комплексами и химическими соединениями занимают комплексы с водородной связью. Водородная связь (которая обозначается тремя точками ...) есть нековалентное взаимодействие АН...В между молекулой АН, содержащей атом водорода на конце и другой молекулой, содержащей электроотрицательный атом В. Такая связь образуется между молекулой АН, в которой обычно есть дефицит электронной плотности, и молекулой имеющей локальный избыток электронной плотности. Водородная

связь обусловлена уникальными свойствами водорода, который в силу своих размеров и способности отдавать часть своего электронного облака, способен образовывать достаточно крепкие связи с молекулами, у которых имеются области повышенной электронной плотности, в частности, так называемые неподеленные пары (например, на атомах кислорода и азота).

Величина водородной связи составляет от нескольких килокалорий на моль до 40 ккал/моль на одну связь (в комплексе F...HF-). Интерес к водородной связи подогревается тем, что водородные связи играют значительную роль в биологических системах, в частности, отвечают за существование вторичной и третичной форм белков, спиральной формы ДНК и пр. Кроме того, водородная связь существенно влияет на физические свойства веществ - так практически все аномальные свойства воды (высокая температура, меньшая плотность льда по сравнению с жидкой водой и пр.) объясняются наличием водородной связи между молекулами воды.

Со спектроскопической точки зрения, системы с водородной связью так же представляют большой интерес. При образовании водородной связи спектры испытывают серьезные возмущения тем более сильные, чем сильнее водородная связь. Естественно, что наибольшие изменения происходят на участках спектров, имеющих отношение к колебаниям атомов, непосредственно участвующих в образовании такой связи, или лежащих вблизи от нее. Изучение спектров таких систем позволяет определить потенциал взаимодействия между молекулами, входящими в комплекс, и понять природу взаимодействий между ними.

В исследовании систем с водородной связью спектроскопия выступает не только как полезный (а зачастую и важнейший) инструмент получения информации об этом весьма важном для понимания биохимических процессов, относительно слабом типе межмолекулярных взаимодействий. Она сама получает богатейший материал для развития теоретических концепций, углубляющих наши представления о природе трансформации спектров и отдельных полос поглощения (испускания) в условиях реальных межмолекулярных взаимодействий.

Здесь можно выделить интересный феномен – «синюю» водородную связь. Обычно при образовании комплекса с водородной связью АН...В, длина связи между атомами А и Н становится больше, чем в изолированной молекуле АН и частота валентного колебания АН при этом сдвигается в область низких частот. Однако для некоторых комплексов наблюдается обратное явление: уменьшается длина связи между атомами А и Н и частота валентного колебания сдвигает-

ся в область высоких частот. Таким образом, хотя сами молекулы притягиваются, их части отталкиваются.

10. Криоспектроскопия. Исследования озона.

Криоспектроскопия (низкотемпературная спектроскопия) – раздел спектроскопии, изучающий растворы частиц в простых сжиженных газах. Простые газы (одноатомные инертные газы, азот, кислород и другие) выбраны потому, что они оптически прозрачны (не имеют собственного поглощения) в широком диапазоне частот – от дальнего ультрафиолета до радиочастот. Достоинство криоспектроскопии еще и в том, что при низких температурах радикально упрощаются спектры – отсутствует тепловое возбуждение молекул, слабее межмолекулярные взаимодействия. Поэтому спектральные полосы сужаются, уменьшается их перекрывание, и как следствие упрощается анализ спектра. С точки зрения физики – это идеальные растворители (моноатомные системы), позволяющие построить простые модели для учета влияния окружения.

Весьма популярен еще один вариант низкотемпературной спектроскопии – матричная изоляция, суть которой состоит в том, что специальным образом готовится твердый метастабильный раствор молекул в аргоне или азоте при температуре 4-15 К. При таких условиях нет диффузии и молекулы, внедренные в матрицу, стабилизированы. В отличие от низкотемпературных матриц жидкие криорастворы, являются термодинамически равновесными системами, они особенно удобны для задач нелинейной спектроскопии,

Как известно, вопрос об озоновом слое и о влиянии на него различных веществ, привлекает внимание ученых и не только их. Сложность проблемы в том, что при этом надо изучать озон, находящийся в стратосфере. С одной стороны на кафедре проводятся эксперименты по регистрации озона непосредственно в атмосфере, с другой стороны проводится изучение его в лабораторных условиях. С помощью криоспектроскопии можно изучать химические реакции (при низких температурах скорости реакций уменьшаются) с участием озона и регистрировать спектры промежуточных продуктов. С другой стороны хорошая модель аэрозолей (концентрация которых велика в стратосфере) – молекула, абсорбированная на поверхности. В этих условиях удастся учесть и влияние ультрафиолетового излучения, который может являться катализатором реакции.

Еще одна интересная проблема – озонирование воды, где до сих пор не ясен механизм процесса. Наконец озон является интересным материалом с точки зрения нанотехнологий – он модифицирует поверхность так, что на ней потом осаждаются биологические объекты. Поэтому исследования озона на мелкодисперсной структуре молекул интересны для практических и экологических задач.

11. Спектроскопия анизотропных взаимодействий

Спектры могут дать нам информацию о столкновениях между молекулами. Тепловое равновесие в нейтральной среде поддерживается благодаря межмолекулярным взаимодействиям. Эти взаимодействия дают разнообразные изменения в спектрах, что делает оптическую спектроскопию наиболее эффективным инструментом для исследования различных процессов и анализа их механизмов. Так, столкновения молекул в газе уширяют (то есть увеличивают ширину) спектральные линии переходов, происходящих в отдельных молекулах под действием света. Еще интереснее, когда уширенные давлением линии начинают перекрываться – полная интенсивность в этом случае не является суммой линий, более того уникально, что с ростом давления (когда увеличивается число столкновений) линии вместо уширения начинают сужаться. Это эффект удастся объяснить в рамках современной квантовой теории.

Таким образом, из спектров можно получить информацию о скоростях столкновений, но есть еще более интересные вещи – из некоторых спектров можно получить информацию о том, что происходит внутри самих столкновений. Существует целый класс спектров – спектры индуцированные столкновениями – их анализ и позволяет получать прямые сведения о внутри ударной динамике, поскольку само существование этих спектров есть результат столкновений, обусловленных межмолекулярным взаимодействиям.

12. Молекулярная спектроскопия атмосферных газов

Кроме основных газовых компонент – азота и кислорода, атмосфера Земли содержит множество молекулярных примесей, а есть еще атмосферы других планет Марса, Венеры, Юпитера и др., так что с выбором объектов исследования особых ограничений не возникает. А вот в выборе участков спектра, представляющих наибольший интерес для атмосферных приложений, есть особенности. В первую очередь,

как это ни странно, требуется информация о поглощении света в области далеких крыльев (область далекая от центра спектральной линии) вращательных и колебательно-вращательных полос – в так называемых окнах прозрачности атмосферы. Именно через такие "окна" и поступает на Землю основной поток солнечного излучения. Для экспериментального изучения этих участков спектра нужны длинные многоходовые кюветы, в которых свет проходит большие расстояния, многократно отражаясь от внутренних зеркал. Кроме того, есть настоятельная потребность в данных о ширинах, частотах и интенсивностях линий и групп тесно расположенных линий малых атмосферных примесей. По этим данным определяют концентрацию примесей и проводят дистанционную диагностику состояния атмосферы. Для исследования этих спектров используют приборы, позволяющие получать без искажений форму самых узких линий, встречающихся в атмосферных условиях. И, наконец – индуцированные спектры. Эти спектры, запрещенные в обычных условиях, имеют вид широких гладких полос, они возникают в результате взаимодействия молекул при столкновениях и могут существенно влиять на величину поглощения в окнах прозрачности атмосферы. Интенсивность таких спектров растет пропорционально квадрату давления газа, поэтому для их изучения целесообразно использовать кюветы, выдерживающие высокие давления. Как видно, для получения спектров, представляющих интерес для физики атмосферы, необходимо обладать большим ассортиментом экспериментального оборудования, к чему мы и стремимся на нашей кафедре.

Есть у перечисленных участков спектра одна общая особенность – их интенсивность и форма в значительной степени определяется характером молекулярных столкновений, скоростями столкновительной релаксации вращательного движения молекул. Иными словами, зная в деталях особенности взаимодействия частиц, можно предсказать изменение спектра при изменении давления, температуры, состава газа. И наоборот – изучая спектры газовых смесей, можно уточнять параметры межмолекулярных потенциалов, оценивать скорости релаксационных процессов. Чтобы эту возможность превратить в реальность, необходим "мостик" между столкновениями молекул и молекулярными спектрами – надежная теория и удобные расчетные модели, связывающие эти явления. Разработка такого теоретического аппарата представляет особый интерес и составляет содержание работ одной из научных групп кафедры.

13. ЯМР спектроскопия

Одной из наиболее быстро развивающихся областей молекулярной спектроскопии является спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР). В отличие от описанных ранее методов, в которых мы рассматривали изменения в электронной оболочке, этот метод исследования структуры молекул основан на свойствах ядра. Ядро – это центральная часть атома практически точечная по сравнению с размером атома, но в ней сосредоточена основная часть массы. Ядро состоит из протонов и нейтронов (кроме ядра ^1H), так как они имеют собственные квантованные моменты – спиновые моменты – то и ядро в целом обладает таким моментом, определенным образом ориентируемым во внешнем магнитном поле. В частности, протон, ядро атома водорода, во внешнем поле может ориентироваться двумя способами, по полю и против поля. На измерении энергии переориентации спиновых моментов атомных ядер во внешнем магнитном поле и основан метод ЯМР.

Разность энергий состояний ядра зависит от разности напряжённостей внешнего магнитного поля в точке, в которой находится ядро, и внутреннего поля, создаваемого электронной оболочкой молекулы (при любом движении электрических зарядов создается магнитное поле). Но если у нас по какой-то причине изменилась энергия системы, то у нас должен был источник изменения этой энергии – поглощенный фотон. Таким образом, в системе формируется спектр поглощения, и так как внутреннее магнитное поле, экранирующее внешнее поле, разное для атомов, занимающих различные положения в молекуле, то и энергия переориентации неэквивалентных ядер также различна. В результате сформированный спектр поглощения состоит из линий, соответствующий неэквивалентным атомам в молекуле. Например, протонный спектр этанола $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ состоит из трёх линий, принадлежащих метильной CH_3 , метиленовой CH_2 и гидроксильной OH группам с соотношением интенсивностей 3:2:1, что соответствует числу каждой групп в молекуле.

Величины магнитных моментов разных ядер различаются, поэтому спектры на разных ядрах не перекрываются, они лежат в области различных энергий переходов. Наиболее часто используются спектры на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P и других, всего измерения ведутся более чем на 80 ядрах. Важно отметить, что так число протонов у разных изотопов одного элемента разное, то спектры изотопов будет различаться. Спектр ЯМР интересен, даёт важную информацию о распределении

электронной плотности в молекуле, о структуре её ядерного скелета, о внутренних движениях в нежёстких молекулах, о межмолекулярных взаимодействиях. В частности, изучение спектров систем с водородной связью прямо указывает на изменение электронной плотности в молекулах при образовании этой связи. В комплексе АН...В электронная плотность около протона, т.е. его экранирование, уменьшается, а экранирование ядер атомов А и В возрастает, в соответствии с отталкиванием электронных облаков групп АН и В. В то же время появляется расщепление сигналов Н и В за счёт взаимодействия магнитных моментов этих ядер, что указывает на заметное перекрывание электронных облаков молекул, то есть появляются признаки ковалентного взаимодействия. Таким образом, можно условно говорить о второй побочной валентности водорода.

Важной особенностью метода ЯМР является то, что его характеристическое время измерения лежит в интервале $10^{-1} - 10^{-6}$ с, в котором находятся характерные времена многих процессов в физике молекул. И если в системе протекает динамический процесс с большей скоростью, то спектр ЯМР будет усредненным. При замедлении процесса за счёт понижения температуры спектральная картина качественно меняется так как обмен становится медленным в шкале ЯМР. Важную информацию о динамике процессов образования – разрыва водородной связи удалось получить таким методом проводя измерения при 150-90 К в растворах в сжиженных газах, фреонах. Это впервые дало возможность наблюдать ЯМР спектры индивидуальных комплексов и процессы протонного обмена между молекулами, а это уже дает физическое понимание химической связи.

14. История кафедры и ее настоящий день

Кафедра молекулярной спектроскопии Санкт-Петербургского Государственного Университета - единственная в России кафедра такого профиля - организована в 1945 профессором Владимиром Михайловичем Чулановским. С 1968 по 1993 г. кафедрой руководил профессор Михаил Олегович Буланин. Сейчас заведующим кафедрой является профессор Константин Григорьевич Тохадзе. За прошедшие годы на кафедре подготовлено около 100 кандидатов и 15 докторов наук, которые, в свою очередь, организовали ряд близких по тематике групп в научных учреждениях и вузах Российской Федерации, ближнего и дальнего зарубежья. На кафедре занимаются как теорией, так и экспериментом, программа подготовки магистров на кафедре с 2010

года имеет название «Теоретическая и прикладная спектроскопия молекулярных систем». Можно выделить три основных направления исследований:

1. Исследования колебательно-вращательных спектров молекул методами дисперсионной, Фурье- и лазерной спектроскопии. Изучаются молекулы в газовых и жидких средах и также процессы, происходящие в реальных газах,
2. Криоспектроскопия - низкотемпературная спектроскопия жидких и твердых растворов, преимущественно растворов в сжиженных инертных газах,
- 3 Спектроскопия систем с водородной связью, кластеров и молекулярных комплексов в газах, твердых телах и жидкостях. При этом для исследования используются методы ультрафиолетовой, инфракрасной спектроскопии и метод ЯМР (ядерного магнитного резонанса).

Для проведения этих исследований кафедра молекулярной спектроскопии располагает значительным парком спектральных приборов, В их числе классические и Фурье -спектрометры, в том числе и уникальный Фурье-спектрометр высокого разрешения IFS-125 HR, интерферометры, эксимерный, гелий- неоновый и гелий- кадмиевый лазеры различной мощности. На кафедре существуют многоходовые абсорбционные кюветы и криостаты, позволяющие проводить эксперименты в спектральном диапазоне от $5 \cdot 10^5$ до 10 см^{-1}

- в газовой фазе при давлениях до 150 атм и длине оптического пути от 1 см до 500 м в температурном интервале от 400 до 80 К;

- в криогенных жидкостях при длине оптического пути от 10 мкм до 1 м в интервале температур 300 - 80 К,

- в твердых матрицах при температуре до 10 К

Научные работы кафедры публикуются в наиболее престижных международных и российских журналах, регулярно докладываются на представительных международных конференциях.

Можно отметить ряд достижений кафедры, получивших наиболее широкую известность и признание:

- развитие нового направления в молекулярной спектроскопии — молекулярной криоспектроскопии;
- установление доминирующей роли вращательного движения и вращательной релаксации в формировании контуров полос в инфракрасных спектрах в конденсированной фазе;
- разработка теории ангармонических эффектов в колебательных спектрах многоатомных молекул и комплексов;

- создание комплекса аппаратуры для моделирования спектров планетных атмосфер;
- измерение времени жизни комплексов с водородной связью в газе;
- открытие и разработка теории явления интерференции линий колебательно-вращательных полос;
- выяснение определяющей роли слабых межмолекулярных взаимодействий в механизмах образования ионов в результате перехода протона между нейтральными молекулами;
- цикл исследований нелинейных явлений и фотохимических превращений при взаимодействии молекул с мощным лазерным излучением.

15. Работа студентов

В рамках каждого представленного направления, студенты делают реальную научную работу, начиная с простых задач, которые можно решить на первых курсах, и заканчивая защитой магистерской диссертации, которая в целом соответствует современному научному уровню.

Кроме того, студенты решают уравнения квантовой механики, изучают компьютер, учатся программированию и использованию пакетов программ, умению пользоваться знаниями по математике и физике, регистрировать спектры, готовить смеси для опытов, создавать экспериментальные установки, рассчитывать практически любые свойства молекул без использования эмпирических данных. Студент может выбрать экспериментальное, теоретическое направление, или заняться моделированием.

Выбрав некое направление, студент занимается со своим научным руководителем, решая первые учебные задачи, часто поставленные в еще рамках классической физики.

Примерная схема обучения для теоретиков такая – студенты читают литературу, получают навыки расчетов, далее с использованием результатов своих расчетов анализируют существующие спектры, в расчетах студенты используются компьютерные программы, написанные или измененные на кафедре. Это позволяет проанализировать свойства молекулы, при этом они применяют полученные на общих и специальных курсах знания. На всех этапах работы используется визуализация.

зация получаемых решений, что позволяет прочувствовать "физику" проблемы.

Студенты-экспериментаторы: также читают научную литературу по теме работы, участвуют в подготовке или создании экспериментальных установок. В реальном эксперименте студент занимается последовательной работой – создает кюветы, юстирует их, готовит молекулярные системы (в газовой фазе или в растворах), регистрирует пробные спектры, регистрирует спектры при последовательном изменении параметров, анализирует спектры, добывая из них информацию о системах, проводит модельные расчеты.

Получаемые результаты, как правило, заслуживают опубликования в научных журналах.

Наши выпускники получают солидную теоретическую подготовку и знание экспериментальной техники, что позволяет им при желании легко устраиваться в аспирантуру или на исследовательские должности в зарубежных университетах. Созданные на кафедре методики получили высокую оценку международного спектроскопического сообщества. Эти методы обсуждаются со студентами кафедры в рамках лекционных курсов.