

# Методы исследования в неорганической химии

Материалы **d edpf \ dmjk\_ghj]zbb dhc obfbb**

А.В. Шевельков

2007

# Методы исследования в неорганической химии

Характеризация соединений – неотъемлемая часть **всех** исследований в неорганической химии

Различают (условно) методы исследования:

1. химические:  
хим. анализ, реакционная способность
2. физические:  
идентификация индивидуальных соединений и измерение их свойств
3. физико-химические:  
получение диаграмм "состав–свойство" в системах соединений

# Информация, получаемая из различных методов исследования

1. Состав соединения
2. Идентификация соединения и фазовый анализ
3. Строение молекул
4. Кристаллическая структура соединений
5. Строение электронных оболочек и энергия электронов
6. Распределение зарядов в молекуле и кристалле
7. Особенности химической связи в молекуле и твердом теле
8. Динамика атомов и молекул в соединении
9. Термодинамические характеристики соединения
10. Реакционная способность соединений
11. Кинетика образования и распада соединений

# Основные группы методов

## Химический анализ

### Дифракционные методы

рентгенография, нейтронография, электронография

### Спектральные методы

колебательная спектроскопия (ИК, КР), резонансная спектроскопия (ЯМР, ЯКР, ЭПР, ЯГР), электронная спектроскопия (УФ-вид., ФЭС, РЭС, Оже)

### Термические методы

термография (ДТА, ДТГ), калориметрия (ДСК)

### Микроскопия

электронная микроскопия (ПЭМВС, АСМ, СЭМ), оптическая микроскопия

### Электрофизические и магнитные методы

резистивные измерения, магнетохимия

# Дифракционные методы исследования

□ \_\_\_\_\_:

1. **bnjzpygl]ghkdbo emq**
2. **bnjzpyadljhgh\**
3. **bnjzpygcljhgh\**

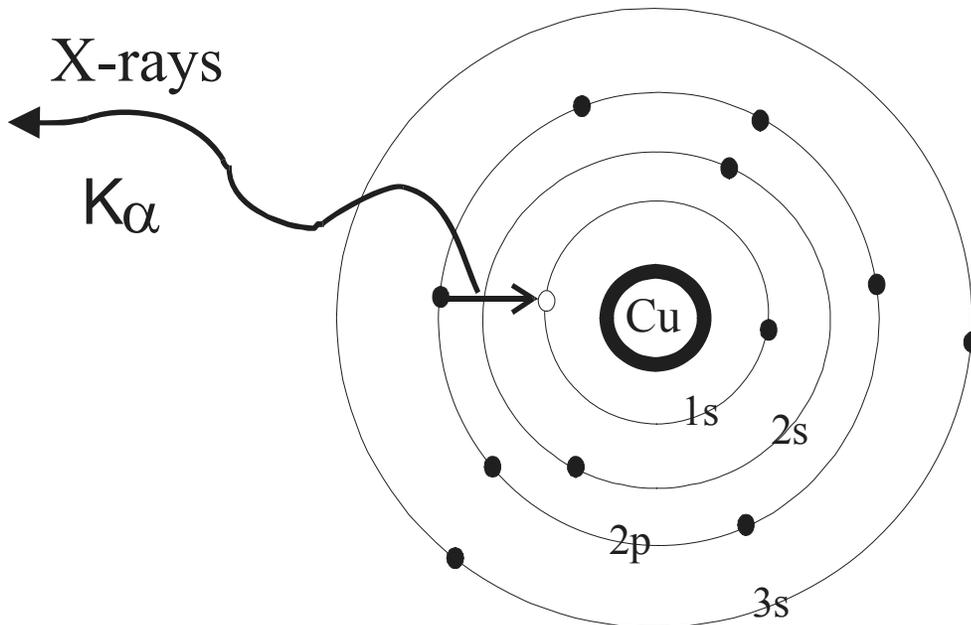
Имензбognhjfpy \_\_\_\_\_:

1. **nzhuc khklzfk**u**** (ijhmdlh\jzpb )
2. **bglnbndpy]to le**
3. **ijzju ofgl]ghc qdb**
4. **jzfi]lbp kligzhjnba]b**
5. **djbklzebkdzkljmdlmjz]h leZ**

# Рентгеновское излучение



, bkimkdzjb ijoh ^gl]ghkdb\_emq



Cr 0.22909 nm

Fe 0.19373 nm

**Cu 0.15418 nm**

Mo 0.07107 nm

Ag 0.05608 nm

# Дифракция

Рентгеновские лучи рассеиваются электронными оболочками атомов. Лучи, рассеянные разными атомами, интерферируют, складываясь или вычитаясь.



Закон Брэгга:  
 $2d \sin \theta = n\lambda$

# Идентификация соединений

Идентификация  $(\text{NH}_4)_6(\text{NiMo}_9\text{O}_{32}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :

l j h n b e v : ~~o~~ k i j b f g l z g u \_ g g u \_

: l h j l b q d h \_ i h e h g b \_ i b d h \

# Фазовый анализ – 1

Фазы с разным составом,  
но одинаковой структурой

bglgkbbghklv

NaCl

d(Å)

bglgkbbghklv

KCl

d(Å)

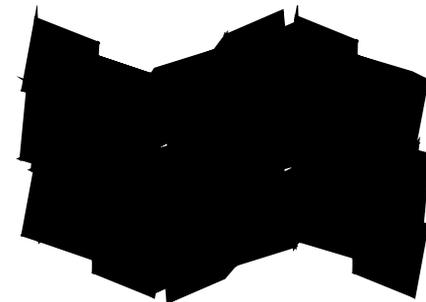
# Фазовый анализ – 2

bglgkbbghklv

TiO<sub>2</sub> – [jmdbl

Nāu k hbgāhuf  
 khklf , gh  
 jāgufb kljmdlmjz

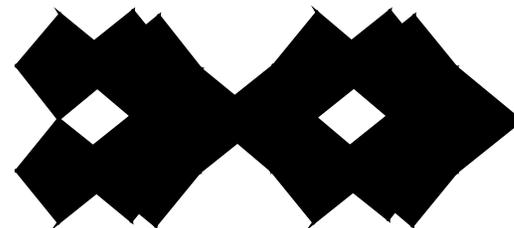
d(Å)



bglgkbbghklv

TiO<sub>2</sub> – gā

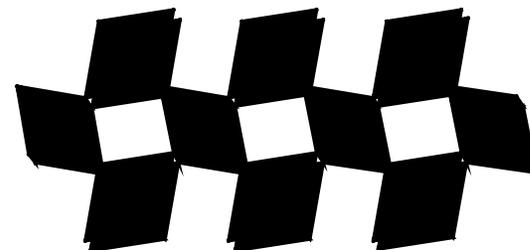
d(Å)



bglgkbbghklv

TiO<sub>2</sub> – jmlbe

d(Å)



## Размеры элементарных ячеек

Формулировка закона Брэгга с учетом особенностей кристаллического строения:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

$h, k, l$  – индексы Миллера, определяющие, на сколько частей соответствующая их набору плоскость делит элементарную ячейку.

Для *ортогональных* ячеек:  $1/d^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2$

(в частности для *кубической* ячейки )

Для *гексагональной* ячейки:  $1/d^2 = (4/3)([h^2 + k^2 + hk]/a^2) + l^2/c^2$

Процедура присвоения индексов Миллера каждому межплоскостному расстоянию для данного вещества называется индицированием. В результате процесса определяются параметры элементарной ячейки.

# Как индексировать рентгенограмму?

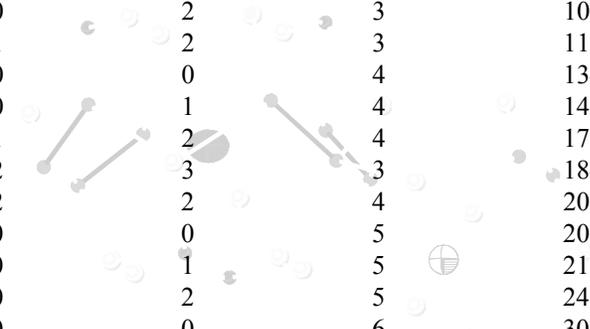
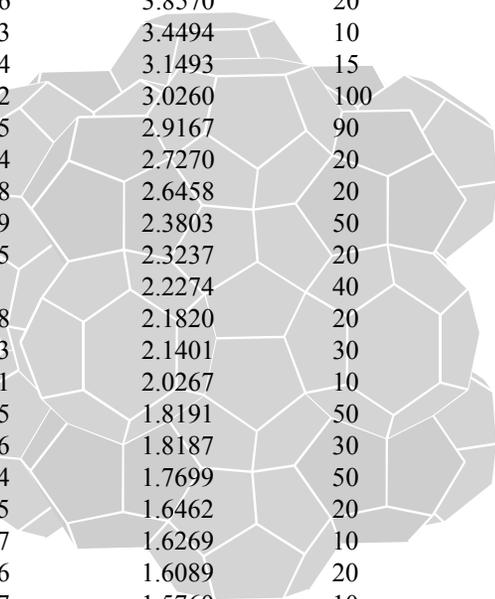
lpf\_j - jgl]gh]jZ NaBr

D[bqdykbffljby :

# Параметры элементарной ячейки

Индексирование рентгенограммы и параметры элементарной ячейки  
кубической фазы  $(\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3})\text{I}_6\text{Br}_2$   $a = 10.9141 \pm 0.0015 \text{ \AA}$

N	2 $\theta$	d	I/I <sup>0</sup>	10 <sup>4</sup> /d <sup>2</sup> (obs)	h	k	l	10 <sup>4</sup> /d <sup>2</sup> (calc)	$\Delta Q$
1	16.24	5.4591	20	335.6	0	0	2	335.8	-0.3
2	18.19	4.8781	5	420.2	0	1	2	419.8	0.5
3	19.93	4.4543	10	504.0	1	1	2	503.7	0.3
4	23.06	3.8570	20	672.2	0	2	2	671.6	0.6
5	25.83	3.4494	10	840.5	0	1	3	839.5	1.0
6	28.34	3.1493	15	1008.3	2	2	2	1007.4	0.9
7	29.52	3.0260	100	1092.1	0	2	3	1091.4	0.7
8	30.65	2.9167	90	1175.5	1	2	3	1175.3	0.2
9	32.84	2.7270	20	1344.7	0	0	4	1343.2	1.5
10	33.88	2.6458	20	1428.5	0	1	4	1427.2	1.4
11	37.79	2.3803	50	1765.0	1	2	4	1763.0	2.0
12	38.75	2.3237	20	1852.0	2	3	3	1846.9	5.1
13	40.5	2.2274	40	2015.6	2	2	4	2014.8	0.8
14	41.38	2.1820	20	2100.3	0	0	5	2098.8	1.6
15	42.23	2.1401	30	2183.4	0	1	5	2182.7	0.7
16	44.71	2.0267	10	2434.6	0	2	5	2434.6	0
17	50.15	1.8191	50	3021.9	0	0	6	3022.2	-0.3
18	50.16	1.8187	30	3023.3	2	4	4	3022.2	1.1
19	51.64	1.7699	50	3192.3	1	1	6	3190.1	2.2
20	55.85	1.6462	20	3690.1	2	2	6	3693.8	-3.7
21	56.57	1.6269	10	3778.1	2	4	5	3777.8	0.4
22	57.26	1.6089	20	3863.2	1	3	6	3861.7	1.4
23	58.57	1.5760	10	4026.1	4	4	4	4029.6	-3.5
24	59.22	1.5601	10	4108.6	0	0	7	4113.6	-4.9
25	61.89	1.4992	30	4449.2	0	2	7	4449.4	-0.2
26	62.55	1.4850	10	4534.7	1	2	7	4533.3	1.4
27	65.04	1.4339	5	4863.6	0	3	7	4869.1	-5.5
28	67.58	1.3861	5	5204.9	1	5	6	5204.9	0
29	68.86	1.3634	1	5379.6	0	0	8	5372.8	6.8
30	69.42	1.3538	1	5456.2	0	1	8	5456.8	-0.6
31	70.02	1.3436	5	5539.4	1	1	8	5540.7	-1.3



# Решение кристаллической структуры

eh\mrdZ

bnjZbjhZguc imbd

bkoh\$bc

imbd

djbklZe

ldlhj

Основные ijZju

djbklZe**eb**dhc

kljmdlmju :

1. Kbg]hgby b ijZju

afglZghc

gdb

2. D Zfh\ , ebgu kyc

b ebqgu

Zglguo

m]eh\

3. NZlhj ghklh]ghklb

# Определение электронной плотности

# Другие дифракционные методы

## Особенности дифракции нейтронов

1. Нейтроны очень дороги – требуются реакторы для их получения
2. Используется для анализа кристаллических структур, содержащих легкие атомы – H, Li, B
3. Единственный метод для анализа магнитной структуры

## Особенности электронной дифракции

1. Можно использовать для очень малого количества вещества
2. Используется для анализа особенностей кристаллической структуры на очень тонких образцах

# Магнетохимия

**При наличии неспаренного электрона возникает**

Соединения с неспаренным электроном

Соединения без неспаренных электронов диамагнитны

вещества

магнитным полем,

Диамагнитные вещества выталкиваются магнитным полем

В веществе,  $M = \chi H$ ,  
 $\chi$  — магнитная восприимчивость.

$\chi$  — магнитная восприимчивость

$G, j$  — магнитная индукция

весы

образец  
магнит

$\chi$  — магнитная восприимчивость.

$\chi$

$\chi$

**а также**

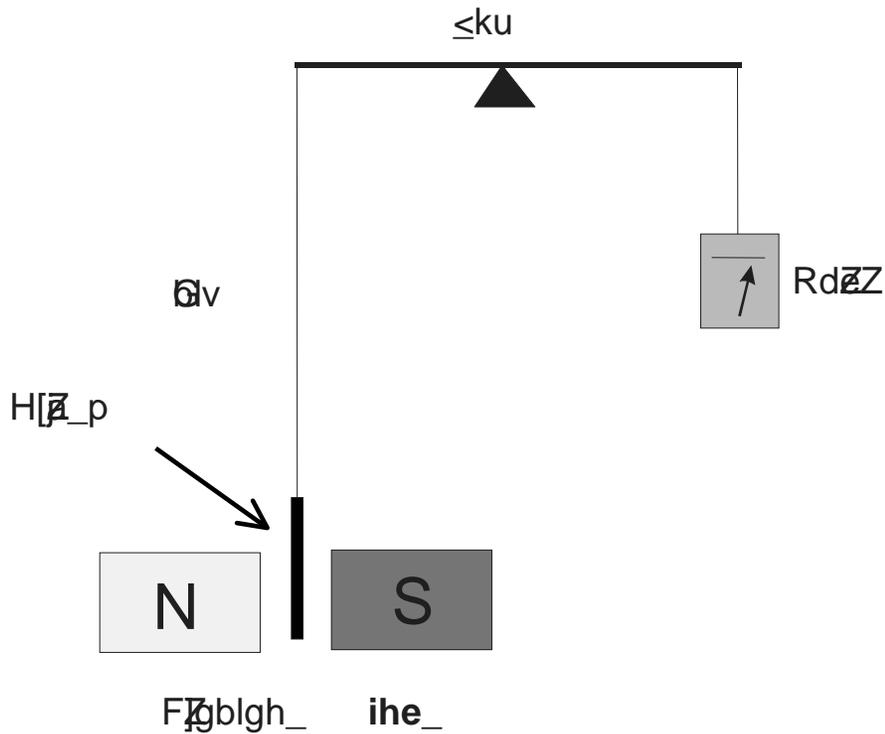
$\chi$

**ферромагнетиков**

$\chi$

**сверхпроводников**

# Магнитные измерения



Важные моменты

$$\mu = \frac{\sqrt{3R}}{N_A} \sqrt{\chi T}$$

магнитный момент  $\mu$  (в э.в.)

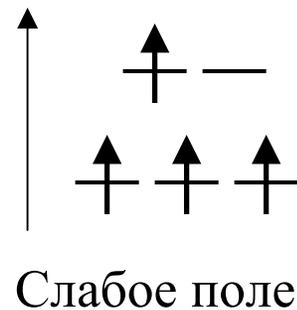
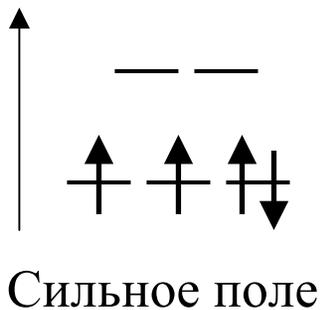
Схема измерения магнитной восприимчивости

Используется формула:

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} = 4 \sqrt{S(S+1)}$$

$n$  – число неспаренных электронов;  $S$  – суммарный спин

# Магнитные моменты октаэдрических комплексов

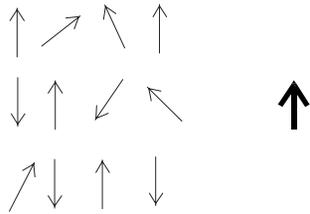


–  $t_{2g}^3 e_g^0$   $t_{2g}^3 e_g^0$   
 –  $t_{2g}^3 e_g^0$   $t_{2g}^3 e_g^0$

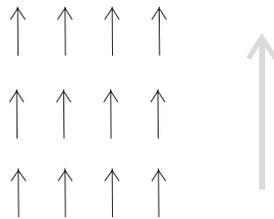
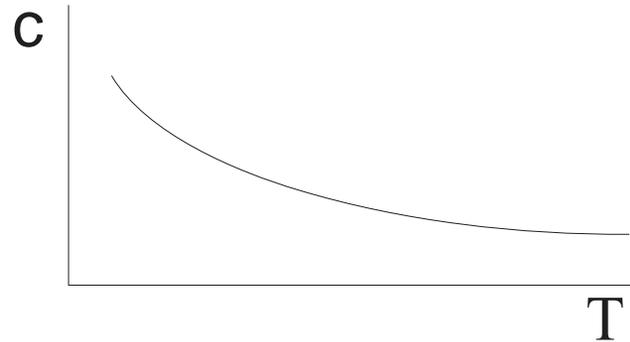
$t_{2g}^3 e_g^1$   $t_{2g}^3 e_g^1$   
 (kbeqh\_ ey 4d b 5d)

# Вклад парамагнитной составляющей

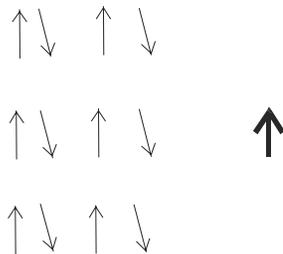
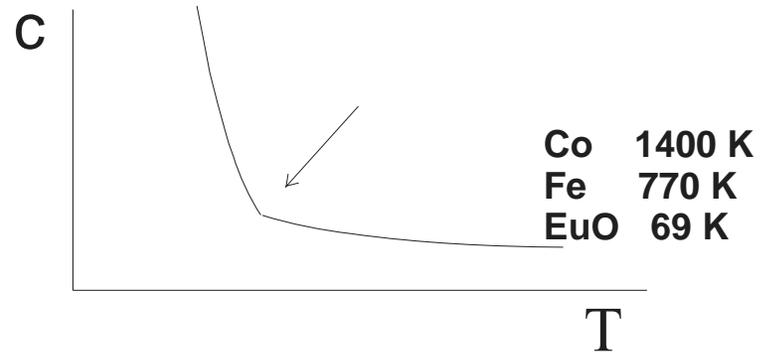
# Кооперативный магнетизм



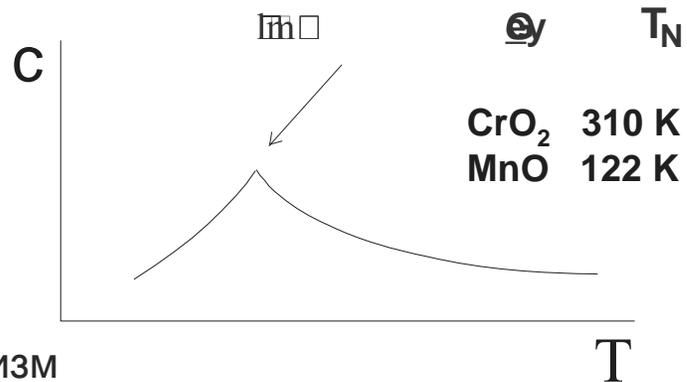
Парамагнетизм  
Кюри-Вейса



Ферромагнетизм



Антиферромагнетизм



# Спектральные методы исследования

1)  $K_b k l f \dots$ ,  $d h l h j u f$   
 $k h h l \dots$

2)  $l j o h \dots$ ,  $i j b f$   
 $b k i m k d \dots$

–  $i h k l h \dots$ ,  $6.626 \cdot 10^{-34} > \dots \cdot k$

–  $h l h \dots$  ( $k^{-1}, =p$ )

–  $k d h j h k l \dots$ ,  $2.997 \cdot 10^8 f / k$

–  $e b g \dots$  ( $f, k f, g f$ )

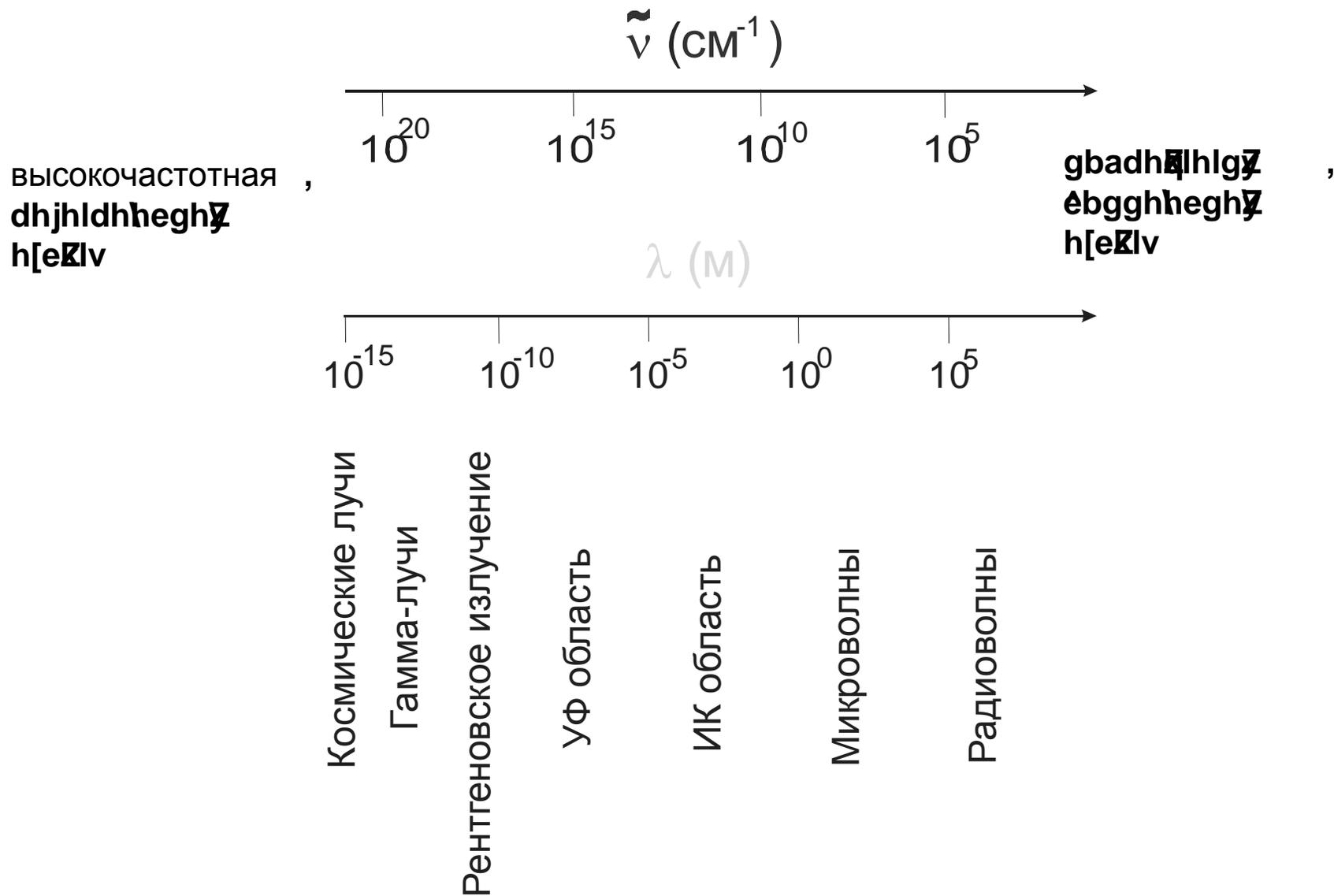
–  $h e g h \dots$  ( $k f^{-1}$ )

–  $d h g k l \dots$ ,  $1.381 \cdot 10^{-23} > \dots / D$

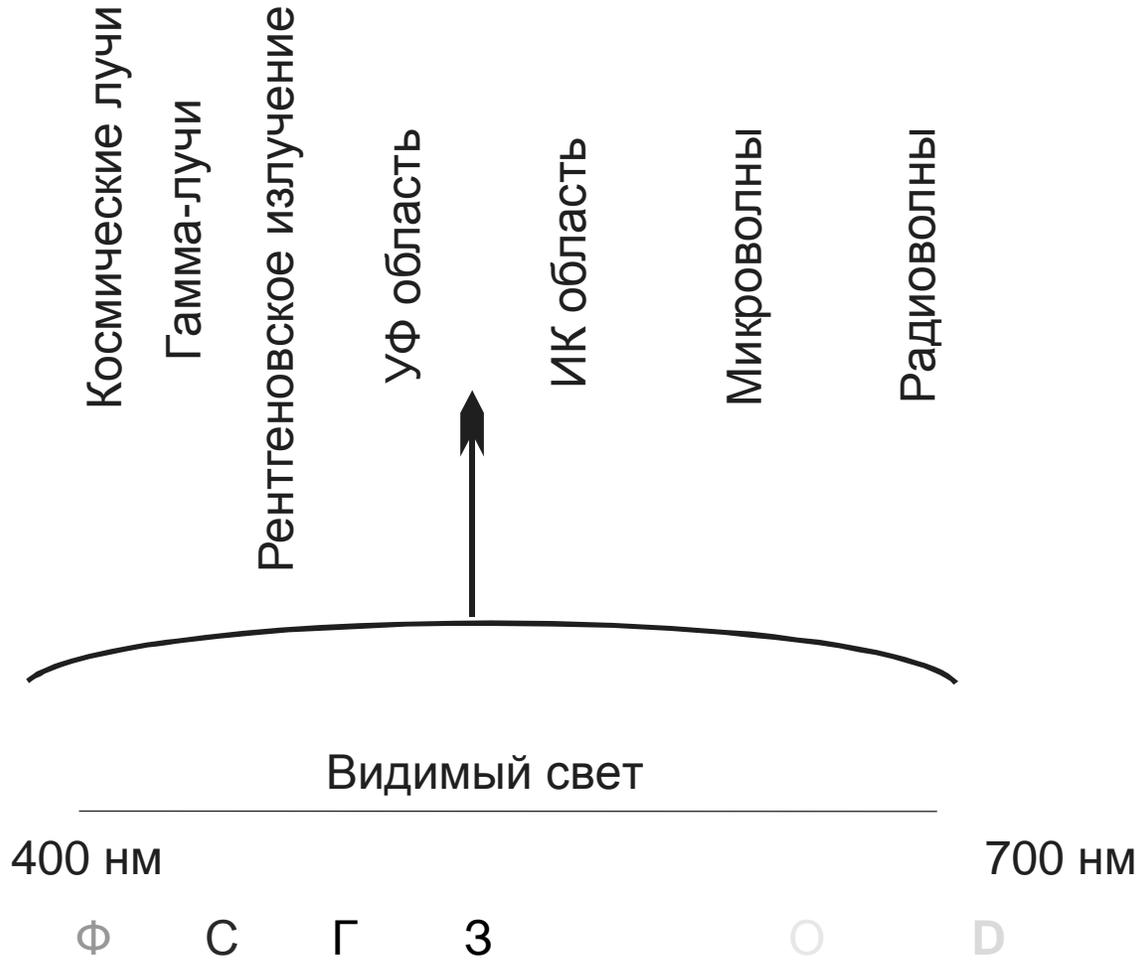
–  $k h e x l g \dots$  (D)

3)  $h j \dots$ ,  $g Z \dots$ ,  $g \dots$

# Шкала частот и длин волн



# Видимый свет



# Электромагнитные волны и спектроскопия

# Электронные спектры (УФ-вид. спектроскопия)

$\psi_{nl} \sim r^{l-1} e^{-r/a_0} P_{nl}(r/a_0)$   $\psi_{n'l'} \sim r^{l'-1} e^{-r/a_0} P_{n'l'}(r/a_0)$   
 $\psi_{nl} \sim r^{l-1} e^{-r/a_0} P_{nl}(r/a_0)$   $\psi_{n'l'} \sim r^{l'-1} e^{-r/a_0} P_{n'l'}(r/a_0)$

**Чем определяются электронные спектры?**

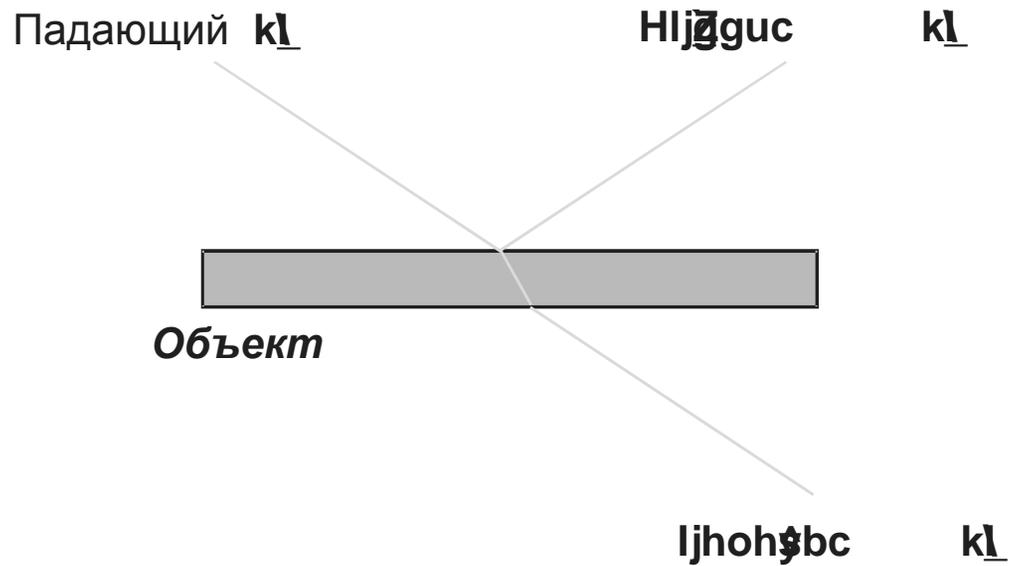
–  $\psi_{nl} \sim r^{l-1} e^{-r/a_0} P_{nl}(r/a_0)$   $\psi_{n'l'} \sim r^{l'-1} e^{-r/a_0} P_{n'l'}(r/a_0)$

>ey

–  $\psi_{nl} \sim r^{l-1} e^{-r/a_0} P_{nl}(r/a_0)$   $\psi_{n'l'} \sim r^{l'-1} e^{-r/a_0} P_{n'l'}(r/a_0)$

$\psi_{nl} \sim r^{l-1} e^{-r/a_0} P_{nl}(r/a_0)$   $\psi_{n'l'} \sim r^{l'-1} e^{-r/a_0} P_{n'l'}(r/a_0)$  ,  $\psi_{nl} \sim r^{l-1} e^{-r/a_0} P_{nl}(r/a_0)$   
b  $\psi_{nl} \sim r^{l-1} e^{-r/a_0} P_{nl}(r/a_0)$   $\psi_{n'l'} \sim r^{l'-1} e^{-r/a_0} P_{n'l'}(r/a_0)$

# Дополнительность цвета



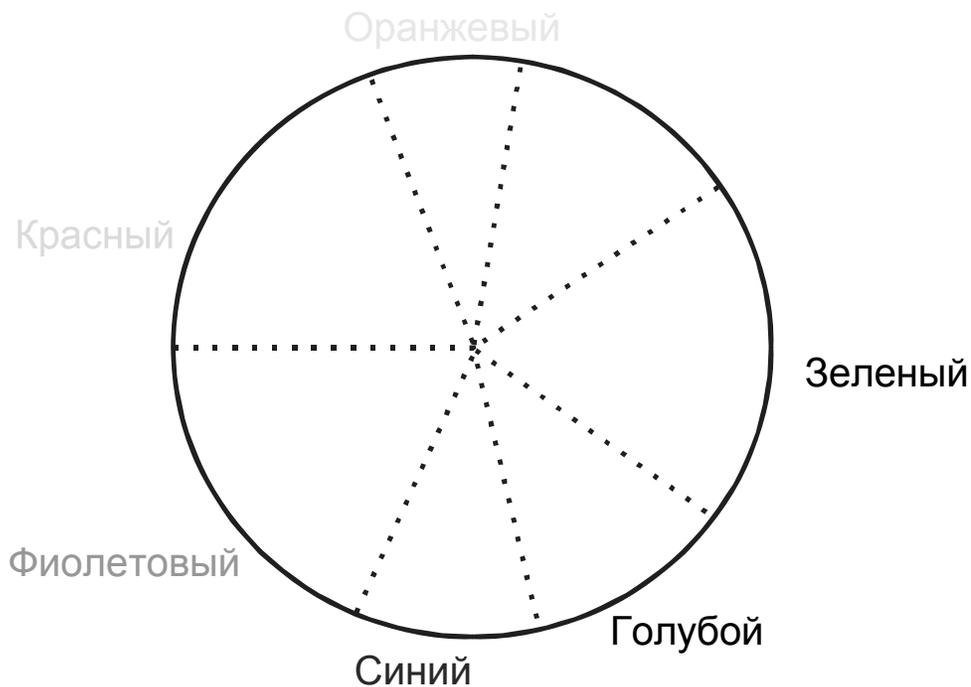
***Комплексы, поглощающие в видимой области спектра, имеют разную окраску в проходящем и отраженном свете***

# Окраска комплексов

## “Колесо Ньютона”

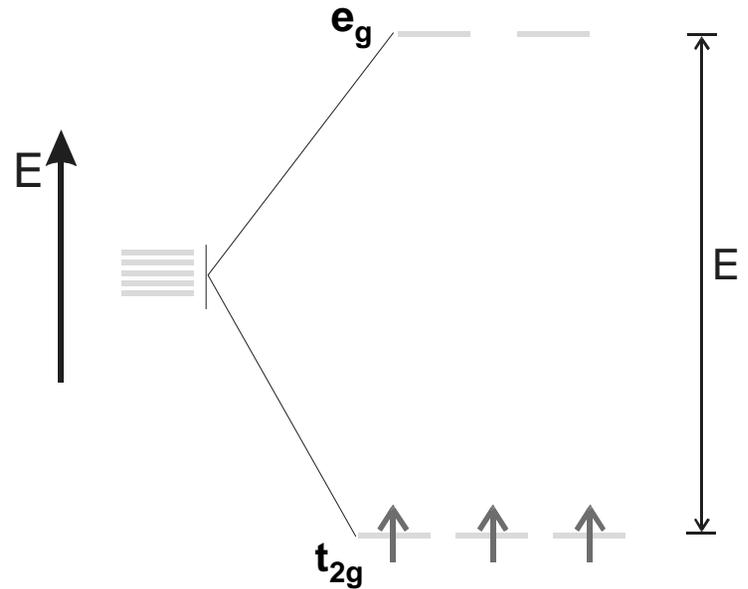
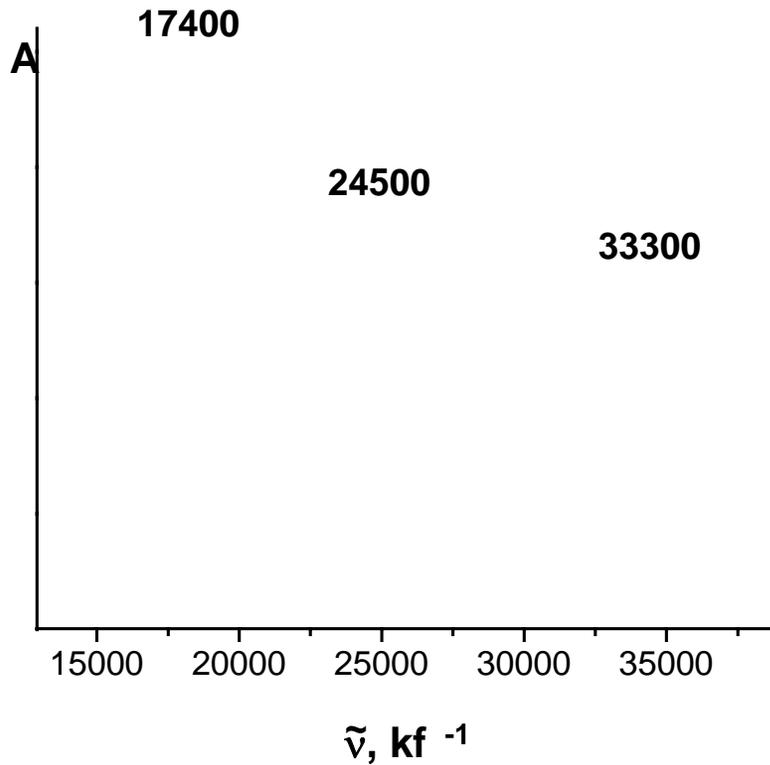
$\epsilon_{\text{лuc}}$  ;  $h\nu_{\text{hegbleguc}}$  –  $n_{\text{bhelhuc}}$

поглощение



$$E = ch\nu_{\text{max}} N_A \text{ (кДж/моль)}$$

# УФ-видимый спектр $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$



Итого 3 электрона в кристаллическом поле?

Итого 3 электрона!

# Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР)

1. :lhfg h bfl kibg
2. :lhfg h bfl dmiheguc fhfgl , keb
3. Khckl hfg h hfgl kyhl bkegcljhgh\  
(bahliguc wndl )

>eYJ -kidljhkdhbb ij]hgu Z , dhlju\_bfxl :

1. I > 0
2. fZuc dmiheguc fhfgl
3. [hemx hkijbbf hklv (ijhmdl qklbleghklb Z  
jZijhkljggghklb bahlhiZ )

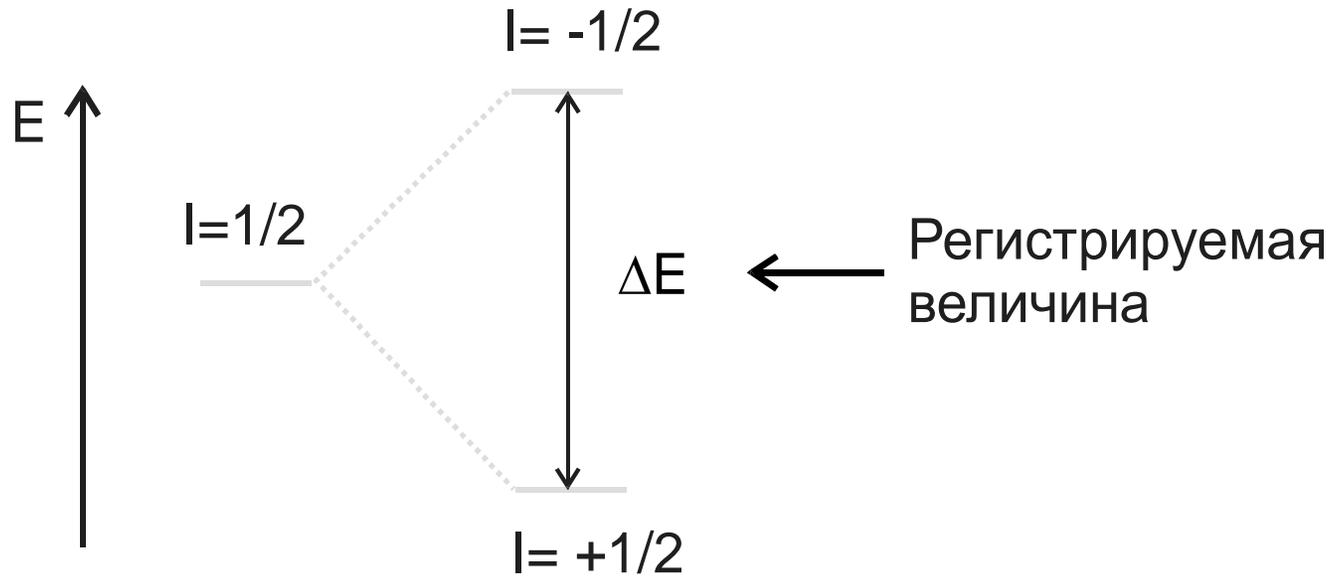
< Y J-kidljhkdhbb ijhkyZfhcklb\_ k

# Спектр ЯМР

Ядро с

$I = 1/2$

Ядро с  $I = 1/2$  в магнитном поле



Энергия  $E$  зависит от ориентации спина  $I$  в магнитном поле  $H_0$

Энергия  $E$  зависит от ориентации спина  $I$  в магнитном поле  $H_0$

# Основные параметры ЯМР-спектра

## Химический сдвиг

–  $\delta_{\text{ex}} \text{ [ppm]}$

–  $\delta_{\text{ref}}$

–  $\delta_{\text{obs}} \text{ [ppm]}$  (указано в спектре)

$\delta_{\text{ref}}$

$(^1\text{H}) = \text{Si}(\text{CH}_3)_4$                        $(^{31}\text{P}) = \text{H}_3\text{PO}_4$  (85%)

?кеб < 0, лн  $\delta_{\text{ref}}$

?кеб > 0, лн  $\delta_{\text{ref}}$

$\delta_{\text{ref}}$ ,  $\delta_{\text{obs}}$   $^{13}\text{C}$ :

< 0 ppm  $\text{H}-\text{Co}(\text{CO})_4$                       > 0 ppm  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Часто используемые в ЯМР-спектроскопии ядра

# Спин-спиновое взаимодействие – 1

Расположенные близко друг от друга ядерные спины взаимодействуют

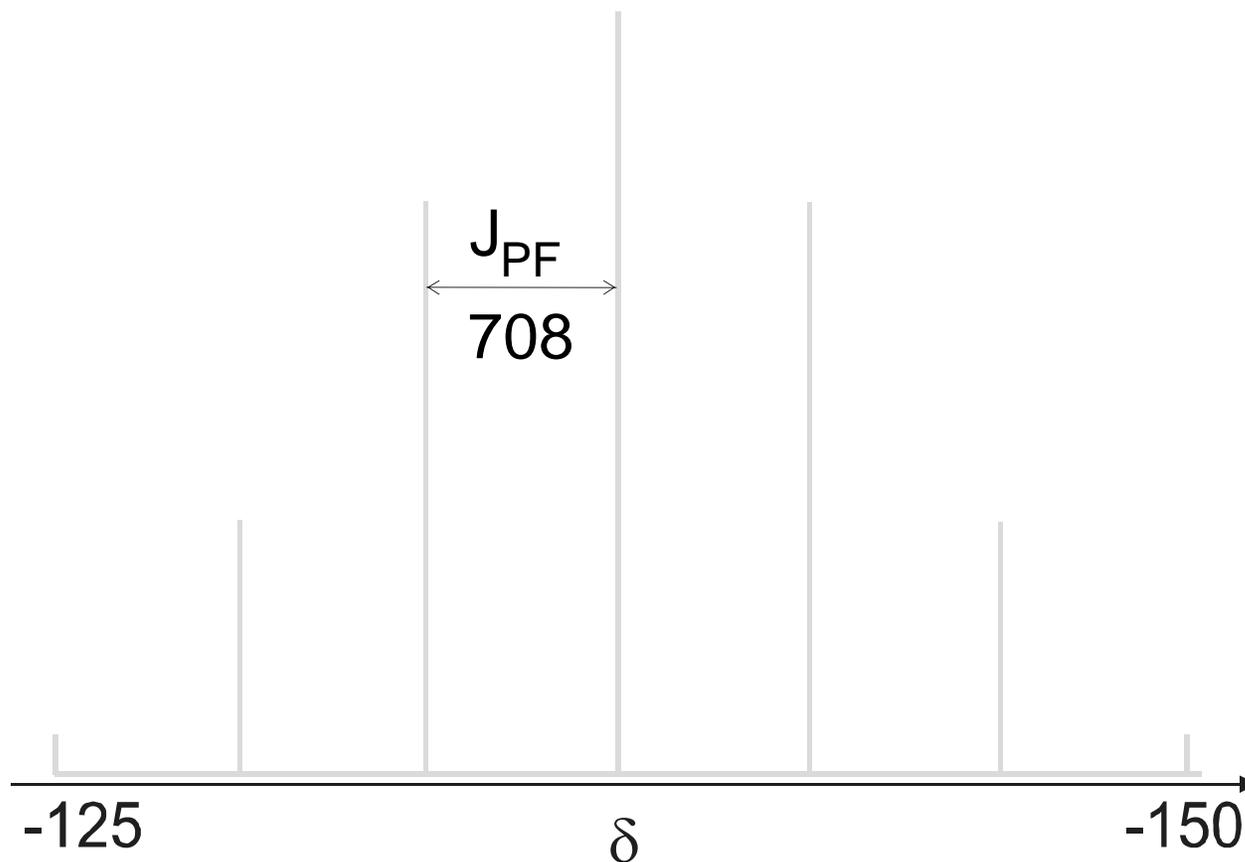
Число и спин взаимодействующих ядер определяют *мультиплетность* спектра  $M$

$$M = 2nI + 1$$

Интенсивность компонент спектра определяют по треугольнику Паскаля

## Спин-спиновое взаимодействие – 2

Сила взаимодействия выражается через константу спин-спинового взаимодействия  $J$  (Гц)



$^{31}\text{P}$  ЯМР спектр аниона  $\text{PF}_6^{1-}$  в растворе

# Колебательная спектроскопия (ИК, КР)

∅ fhedmeZ ijk~~l~~ky dā gzhj шариков (Vfu ) в пружин (k~~u~~b f~~m~~ gbfb)

ljbfg~~l~~kyhēv ]zhgb~~u~~dh]h hkpee]hjZ :

ljb hldheggbb hl j~~u~~hkgh]h iheh~~g~~byhagbdZha]zszkbeZ :

– kbeh~~u~~dhgkl~~g~~IZ , – i~~u~~j kfs~~g~~by .

u]bydhe[~~g~~by]zhgb~~u~~dh]h hkpee]hjZ :

( – wndlbg~~z~~kZ )

De[~~g~~by]h~~g~~ylkyb~~z~~hg\_

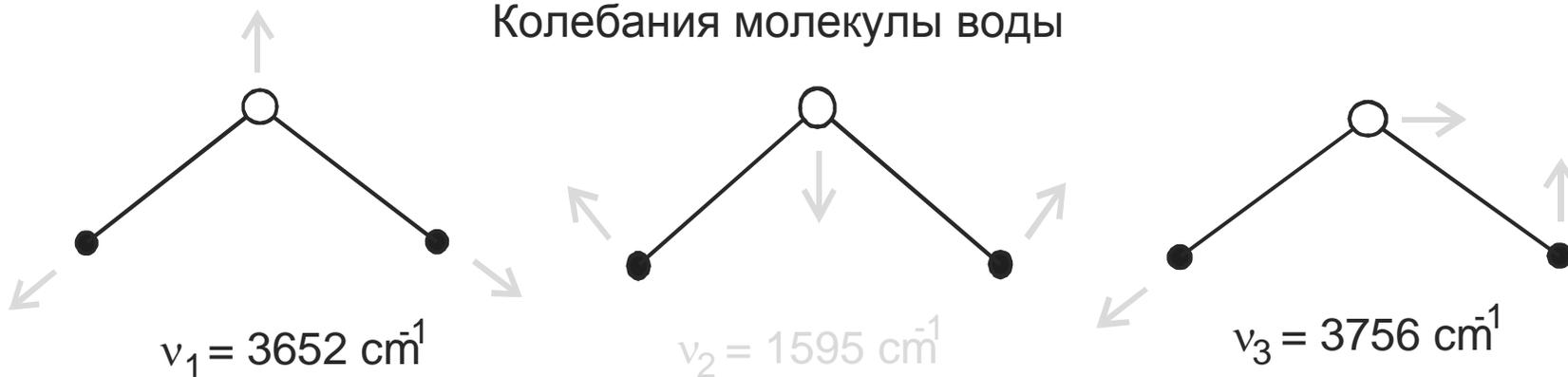
khhllklml\_ BD-h[e~~z~~lb

# Колебания молекул

Для каждой молекулы есть свой набор колебаний с характеристическими частотами

Их число определяется формулой  $3N-6$  или  $3N-5$  для линейных молекул

Колебания молекулы воды



Число колебаний, характерных для молекулы воды:

1)  $\nu_1$  и  $\nu_3$  3600 - 3320

2)  $\nu_2$  1650 - 1600

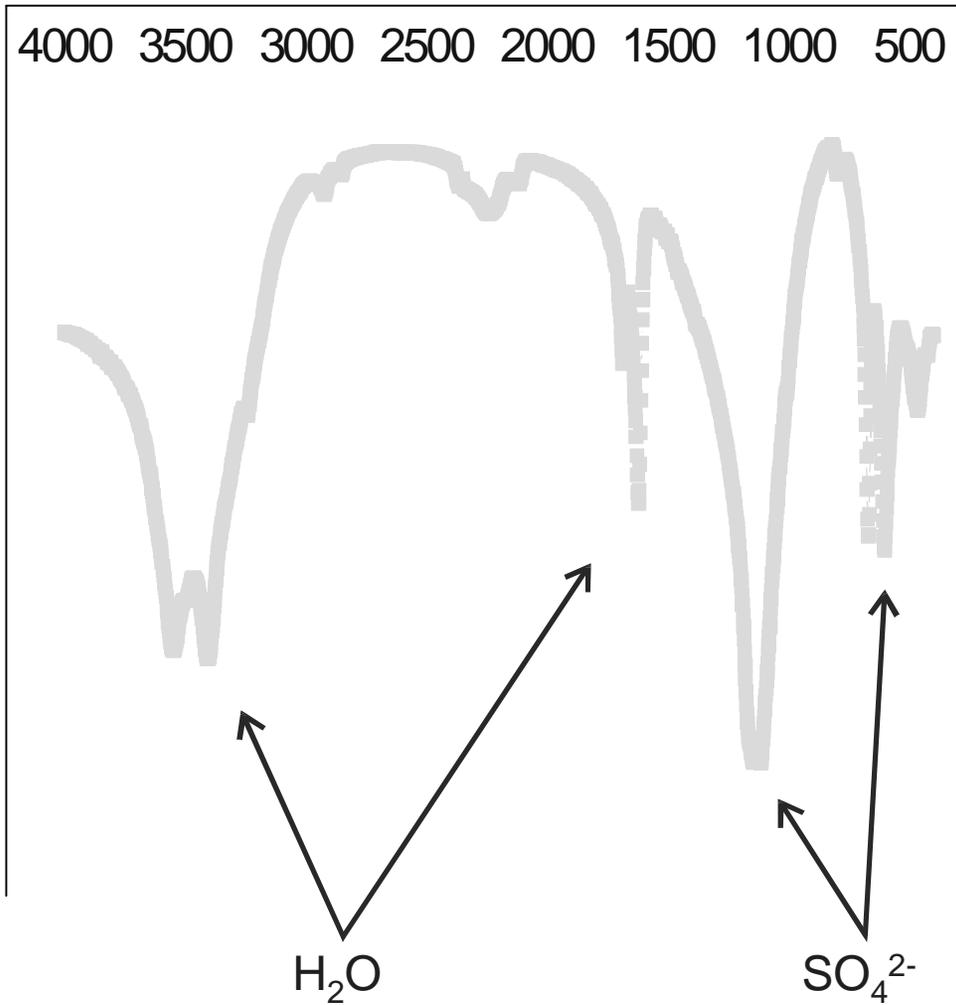
# Типичные частоты колебаний

# ИК-спектр гипса

$\text{cm}^{-1}$

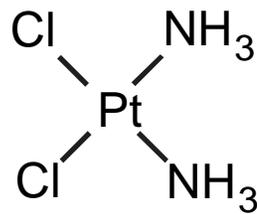
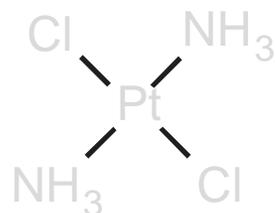
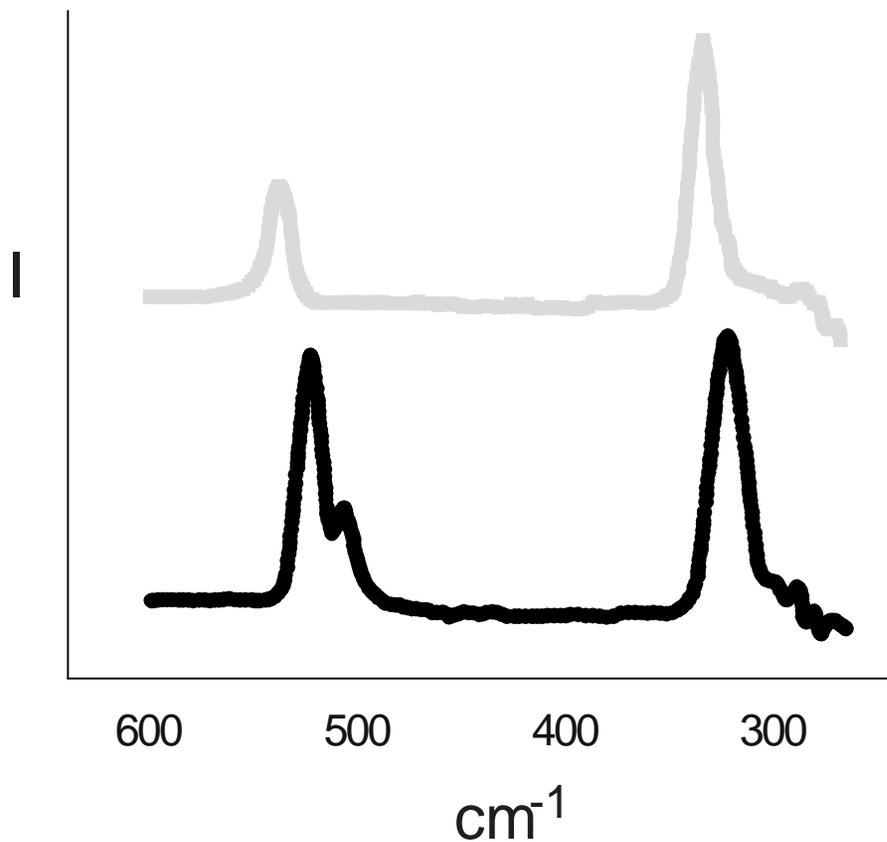


A



# Распознавание изомеров

КР-спектр цис и транс изомера  $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$



Характерные частоты:

Pt-Cl 300-350  $\text{cm}^{-1}$

Pt- $\text{NH}_3$  500-550  $\text{cm}^{-1}$

# Отнесение спектра сложной молекулы