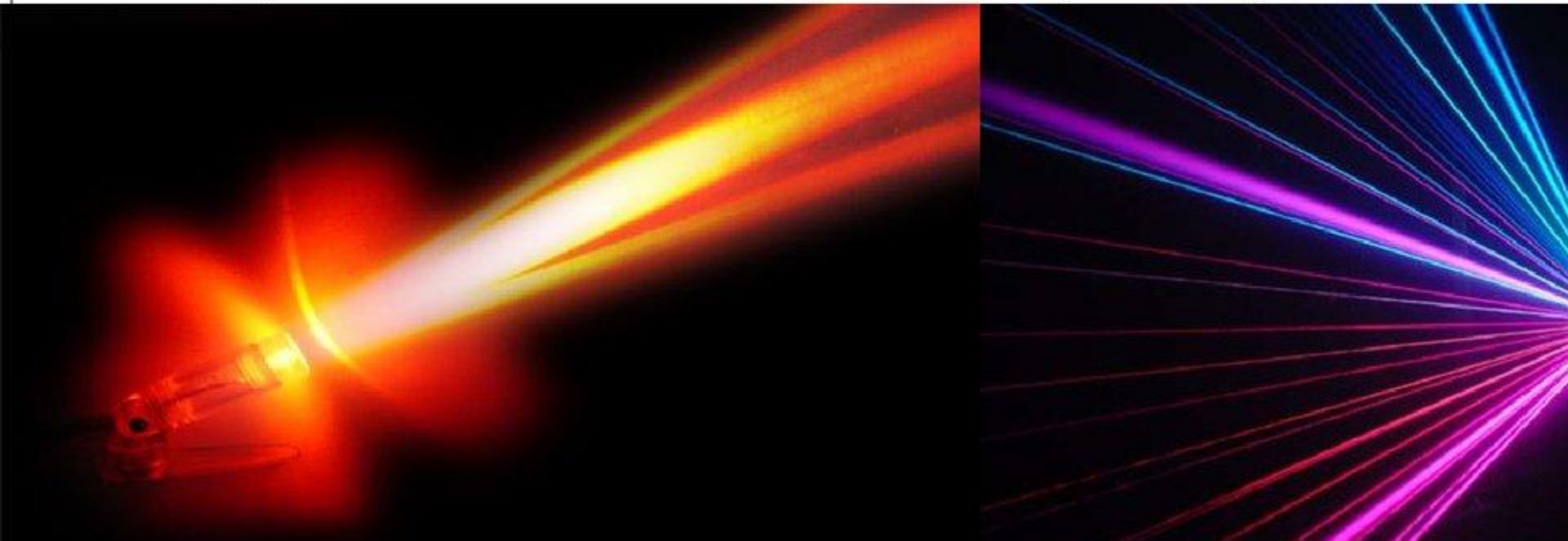


ИК-спектроскопия - метод исследования веществ, основанный на поглощении ИК-излучения, в результате чего происходит усиление колебательных и вращательных движений молекул. Больше проявление имеют колебательные движения, поэтому ИК-спектры, называются ***колебательными***.

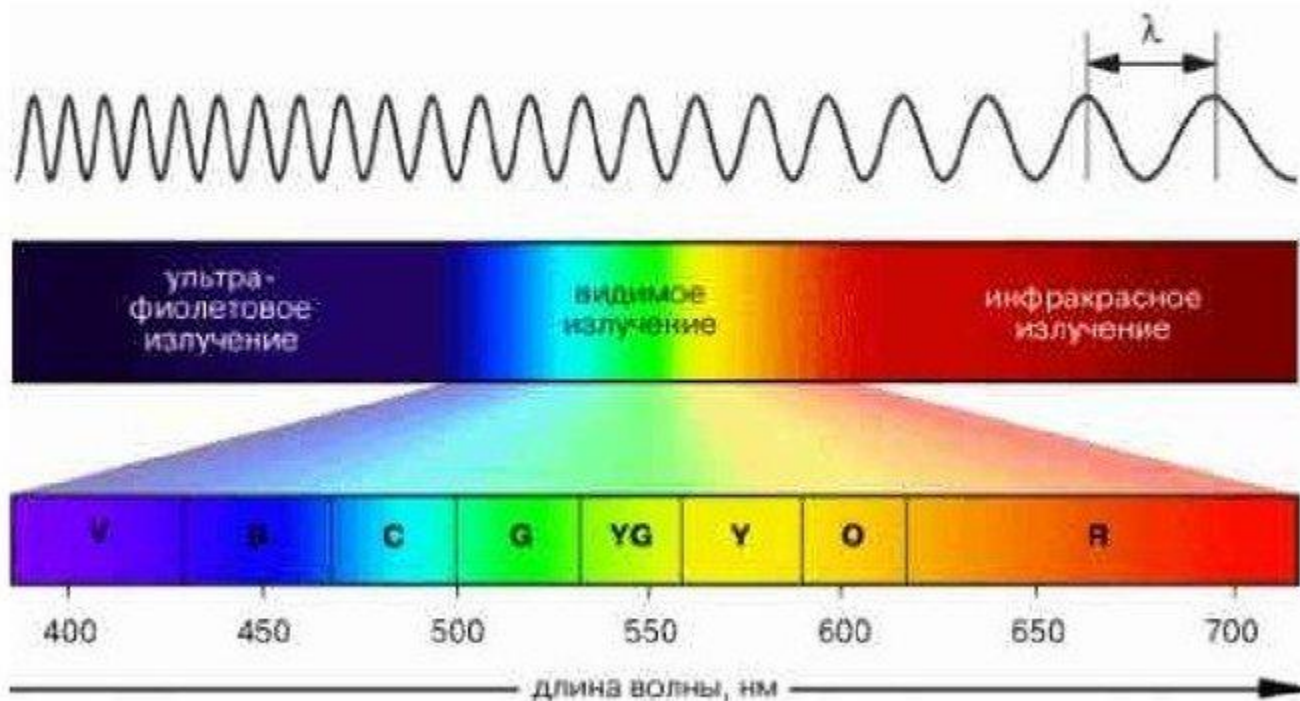
Инфракрасное излучение — электромагнитное излучение, занимающее спектральную область между красным концом видимого света (с длиной волны $\lambda = 0,74$ мкм) и микроволновым излучением ($\lambda \sim 1\text{—}2$ мм).

Оптические свойства веществ в инфракрасном излучении значительно отличаются от их свойств в видимом излучении. Например, слой воды в несколько сантиметров непрозрачен для инфракрасного излучения с $\lambda = 1$ мкм.

Инфракрасное излучение испускают некоторые лазеры. Для его регистрации пользуются тепловыми и фотоэлектрическими приемниками, а также специальными фотоматериалами.

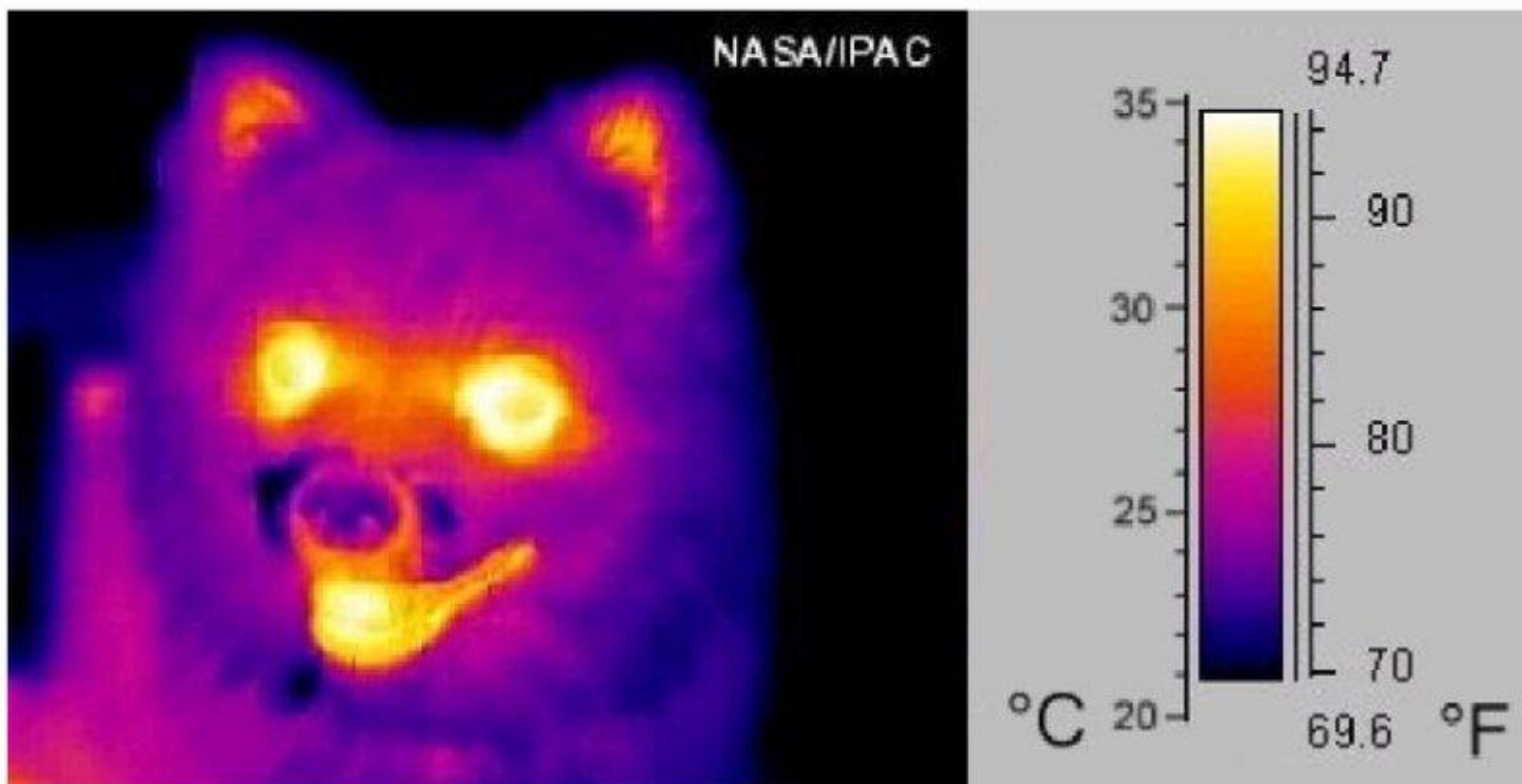


- Сейчас весь диапазон инфракрасного излучения делят на три составляющих:
- коротковолновая область: $\lambda = 0,74—2,5$ мкм;
- средневолновая область: $\lambda = 2,5—50$ мкм;
- длинноволновая область: $\lambda = 50—2000$ мкм;



Последнее время длинноволновую окраину этого диапазона выделяют в отдельный, независимый диапазон электромагнитных волн —

Инфракрасное излучение также называют «**тепловым**» излучением, так как инфракрасное излучение от нагретых предметов воспринимается кожей человека как ощущение тепла. При этом длины волн, излучаемые телом, зависят от температуры нагревания: чем выше температура, тем короче длина волны и выше интенсивность излучения. **Спектр** излучения **абсолютно чёрного тела** при относительно невысоких (до нескольких тысяч **Кельвинов**) температурах лежит в основном именно в этом диапазоне. Инфракрасное излучение испускают возбуждённые атомы или ионы.



История открытия и общая характеристика



Инфракрасное излучение было открыто в 1800 году английским астрономом У. Гершелем. Занимаясь исследованием Солнца, Гершель искал способ уменьшения нагрева инструмента, с помощью которого велись наблюдения. Определяя с помощью термометров действия разных участков видимого спектра, Гершель обнаружил, что «максимум тепла» лежит за насыщенным красным цветом и, возможно, «за видимым преломлением». Это исследование положило начало изучению инфракрасного излучения.

Колебательная спектроскопия

- Это неразрушающий метод
- Метод обеспечивает точные измерения, не требующие внешней калибровки
- Можно увеличить скорость, получая сканирование каждую секунду
- Можно увеличить чувствительность – быстрые сканирования суммируются, чтобы уменьшить долю случайных шумов
- Спектрометр имеет большое оптическое пропускание
- Прибор механически прост, имеется только одна подвижная часть.

ИК-спектроскопия является:

- молекулярно – специфичной, что позволяет получать информацию о функциональных группах;
- селективной по отношению к изомерам, благодаря области «отпечатков пальцев»;
- методом количественного и неdestructивного анализа;
- методом, работающим в области концентраций от 0,1% до 100%, но также пригодным и для определения микроколичеств.

Энергия, необходимая для возбуждения колебаний атомов в молекуле, соответствует энергии квантов света с длиной волны 1-15 мкм или волновым числом 400-4000 см⁻¹, т.е. электромагнитному излучению *средней инфракрасной области*.

Области, примыкающие к ней, называются *ближней инфракрасной* от 10000-4000 см⁻¹ и *дальней инфракрасной* от 625-50 см⁻¹.

Слова «ближний и дальний» характеризуют близость к области видимого света.

Колебательная спектроскопия

Области электромагнитного излучения

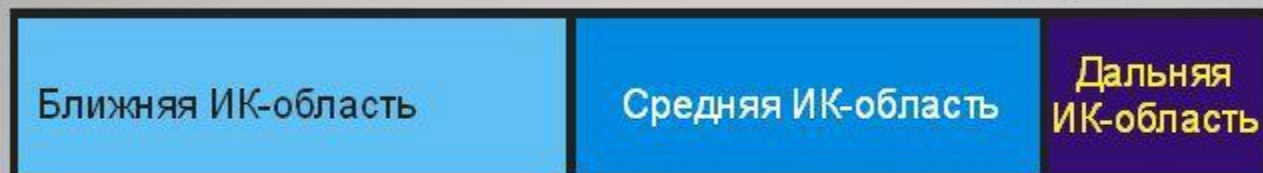
1000

2500

$2,5 \times 10^4$ 2×10^6

$\epsilon < 10^3$

λ (нм)



10000

4000

400

5

ω (см⁻¹)

Обертона

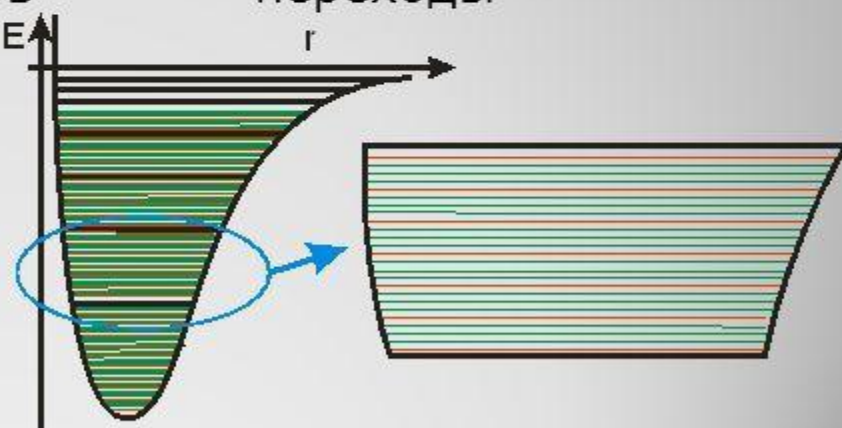
Водородная связь

Составные частоты
основных
колебаний

Основные частоты. Связи М-Х

«Область
отпечатков
пальцев»

Вращательные
переходы



Колебательно-вращательная
спектроскопия

В свою очередь средняя область подразделяется на *область «отпечатков пальцев»* (600-1500 см⁻¹) и *область характеристических полос* (1500-4000 см⁻¹).

В области *«отпечатков пальцев»* лежат полосы поглощения скелета органической молекулы, содержащей связи С-С, С-О, С-N (для этой области не характерны колебания, принадлежащие отдельным связям).

По ИК спектрам в области *«отпечатков пальцев»* можно идентифицировать изомерные алканы.

Поглощая квант света, молекула может переходить на более высокий колебательный уровень, обычно из основного колебательного состояния в возбужденное.

Поглощение ИК-излучения вызывают колебания связанные с изменением либо длин связи, либо углов между связями.

Таким образом, основными типами колебаний являются так называемые *валентные и деформационные* колебания.

Колебания, заключающиеся в изменении длины связи между связанными атомами и не сопровождающиеся отклонением от межъядерной оси, называются **валентными**.

Валентные колебания располагаются в области больших частот 4000-1400 см^{-1} , деформационные - в области низких.

В зависимости от природы колебания подразделяются на **скелетные** (600-1500 см^{-1}) и **колебания групп** ($>1500 \text{ см}^{-1}$).

Наряду с указанными основными в спектре наблюдаются **обертон**ы, полосы резонансного взаимодействия, составные полосы, возникающие в результате взаимодействия полос поглощения отдельных атомов.

Колебательными спектрами обладают не все молекулы, а только те, у которых при колебании происходит изменение ее дипольного момента, т.е. вещества с полярной ковалентной связью.

Колебательная спектроскопия

Области применения

- для идентификации веществ,
- определения отдельных хим. связей и групп в молекулах,
- для исследования внутри- и межмолекулярных взаимодействий,
- различных видов изомерии,
- фазовых переходов,
- водородных связей,
- адсорбирующих молекул и катализаторов,
- для обнаружения микропримесей веществ, загрязняющих окружающую среду
- измерения размера наночастиц,
- исследования распределения напряжений, дислокаций, измерения степени структурного беспорядка в различных твердых веществах,
- определения энергетических диаграмм молекул

Колебательная спектроскопия

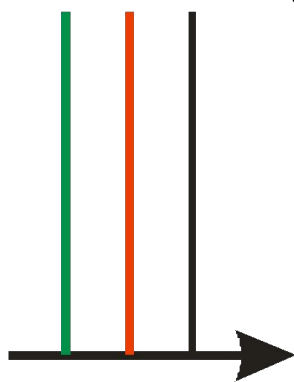
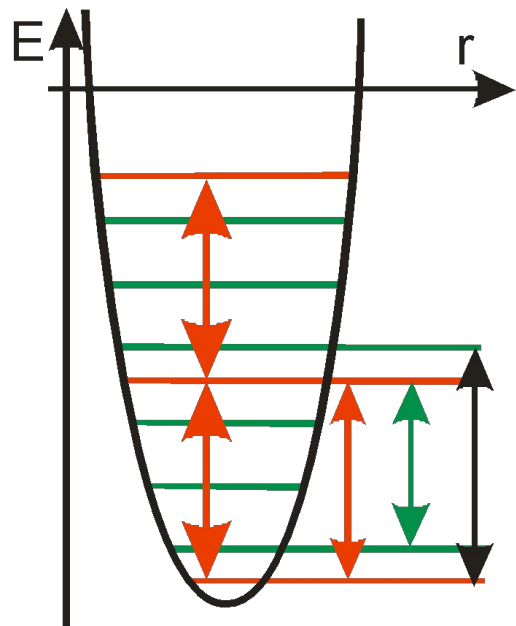
Области применения

- в материаловедении для исследования материалов
- в нанотехнологиях для исследования любых типов наноструктур
- в гемологии, минералогии для изучения драгоценных камней, минералов
- в органической химии для изучения механизмов реакций и характеристики продуктов синтеза
- при разработке и контроле различных производственных процессов
- при проведении криминалистической и таможенной экспертиз
- в фармацевтике
- в косметологии для оценки эффективности косметических средств
- в биологии для изучения культур микроорганизмов, клеточных культур, тканей и природных волокон.

Колебательная спектроскопия

ИК-спектроскопия. Физические основы.

Гармонический осцилятор.



$$E_v = h\nu(v + 1/2)$$

ν – частота колебания

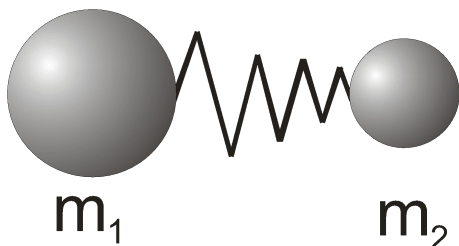
v – колебательное квантовое число

(0, 1, 2, ...) $\Delta v = \pm 1$

$$\nu = \frac{1}{2 \times \pi \times c} \times \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\mu = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{приведенная масса}$$

$$k(\text{C}\equiv\text{C}) > k(\text{C}=\text{C}) > k(\text{C}-\text{C})$$



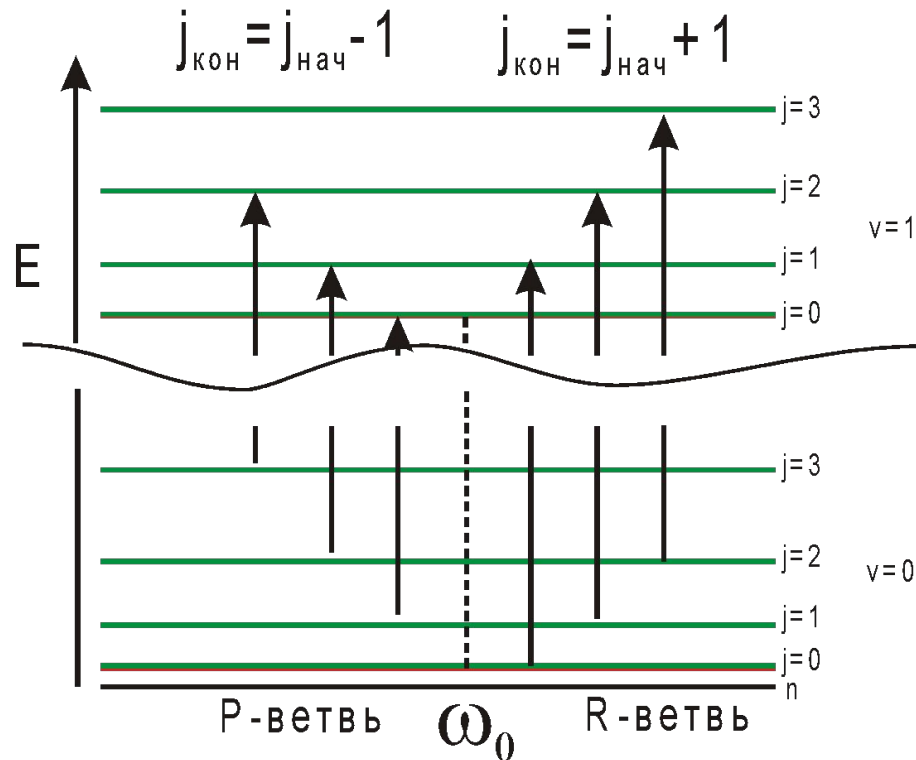
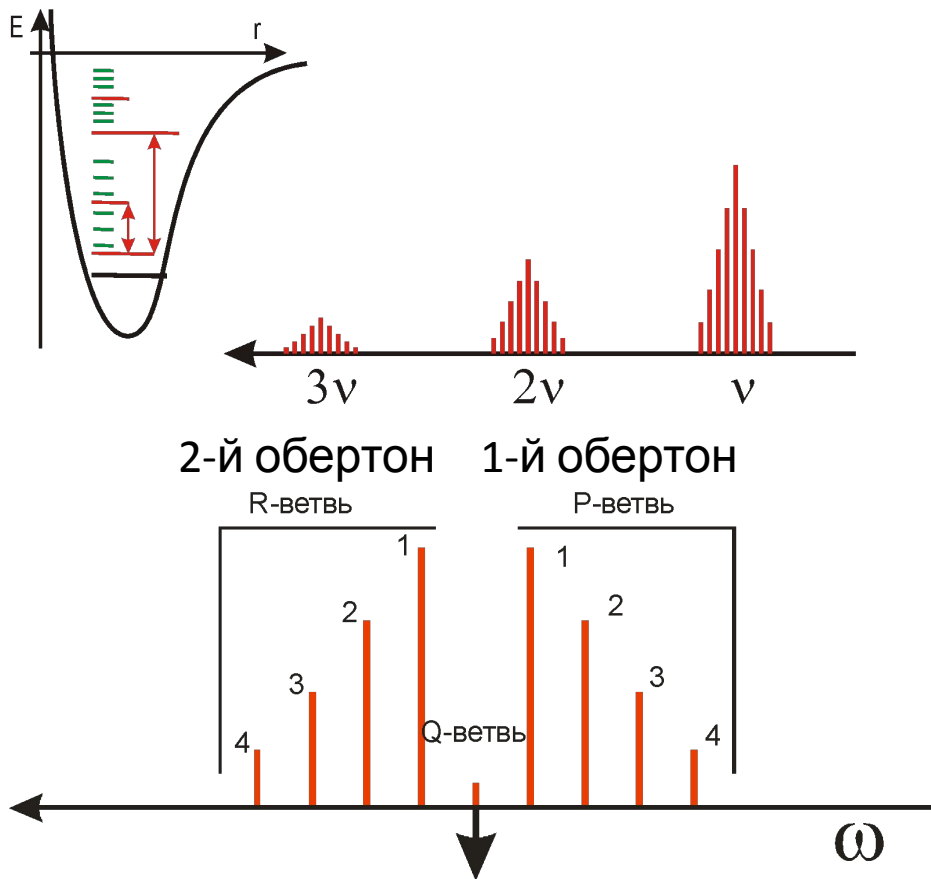
Колебательная спектроскопия

ИК-спектроскопия. Физические основы.

Реальная система. Двухатомный газ.

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$\Delta j = \pm 1$$



основная полоса поглощения
фундаментальная частота

Колебательная спектроскопия

ИК-спектроскопия. Многоатомная молекула.

Вырождение. Интенсивность сигнала.

$$E_v(v_1, v_2, v_3, \dots, v_n) = hc \sum_{k=1}^n \omega_{ek} \left(v_k + \frac{d_k}{2} \right)$$

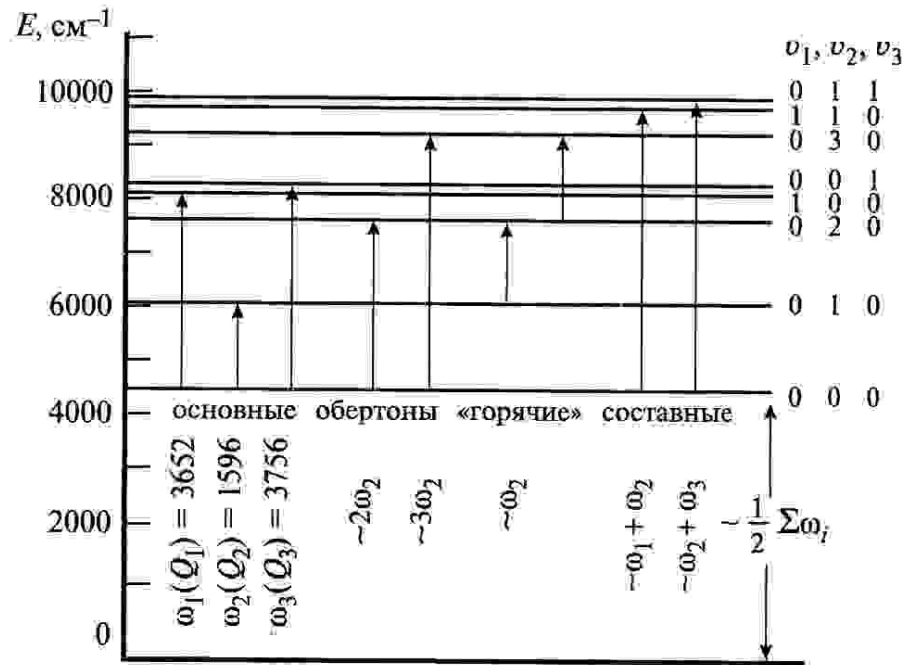
$$n = 3N - 6 \quad (5)$$

N – число атомов в молекуле

v_k – колебательное квантовое число

ω_k – колебательная постоянная (хар-ка колебания)

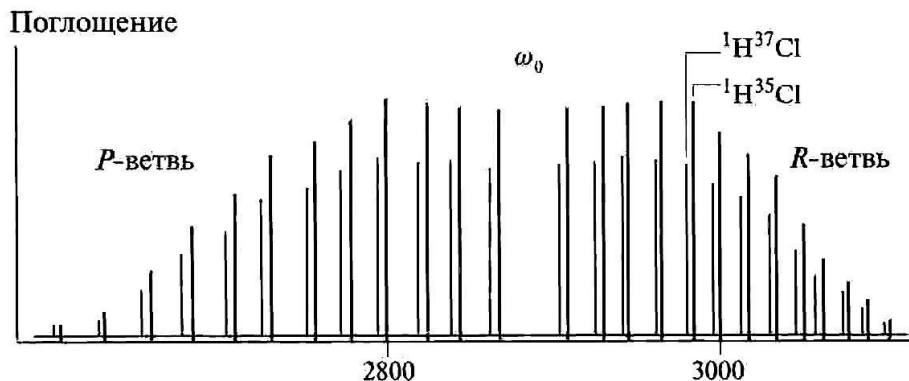
d_k – степень вырождения колебательного состояния



Нижние энергетические термы $E(v_1, v_2, v_3)/hc$ (в см^{-1}), типы возможных переходов и основные частоты ω_i молекулы H_2O (смещения ядер, описываемые нормальными координатами Q_k , показаны на рис. 4.4).

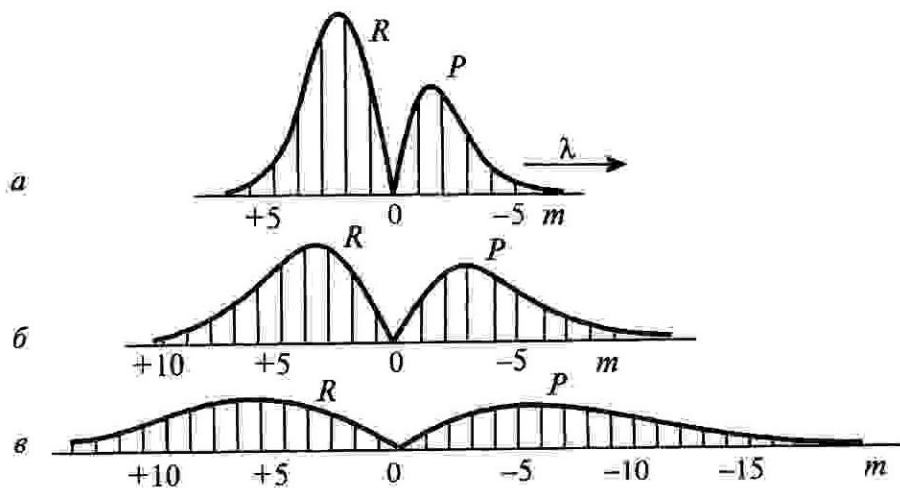
Колебательная спектроскопия

ИК-спектроскопия. Спектры газов.



- Извлекаемая информация:
- Диаграмма энергетических уровней
 - Энергия диссоциации связи
 - Константа жесткости связи
 - Длина связи
 - Момент инерции молекулы (2-х атом.)

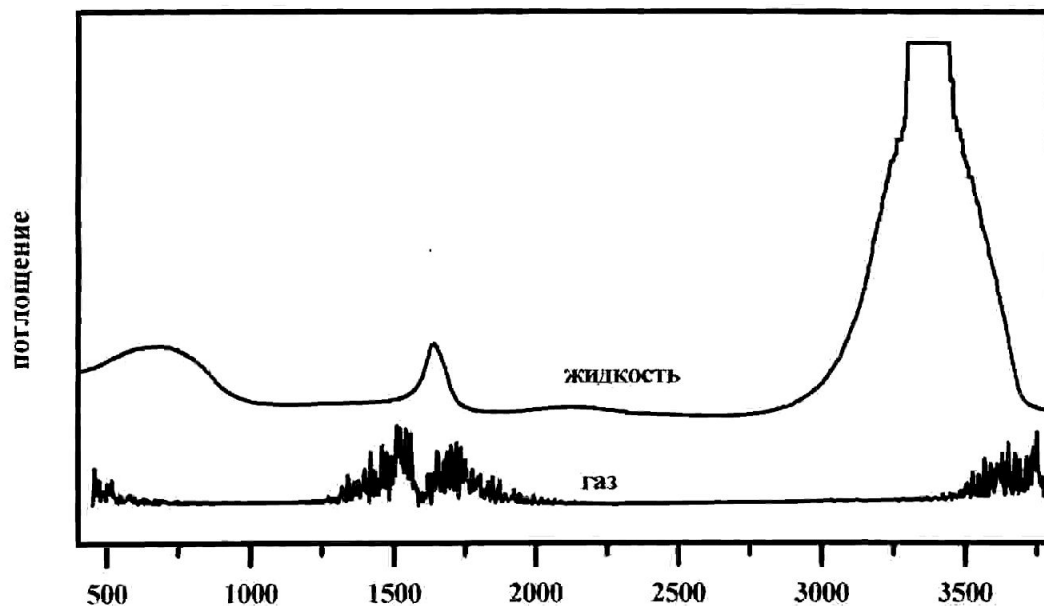
Инфракрасный спектр паров HCl (переход $(v = 0) \rightarrow (v = 1)$).



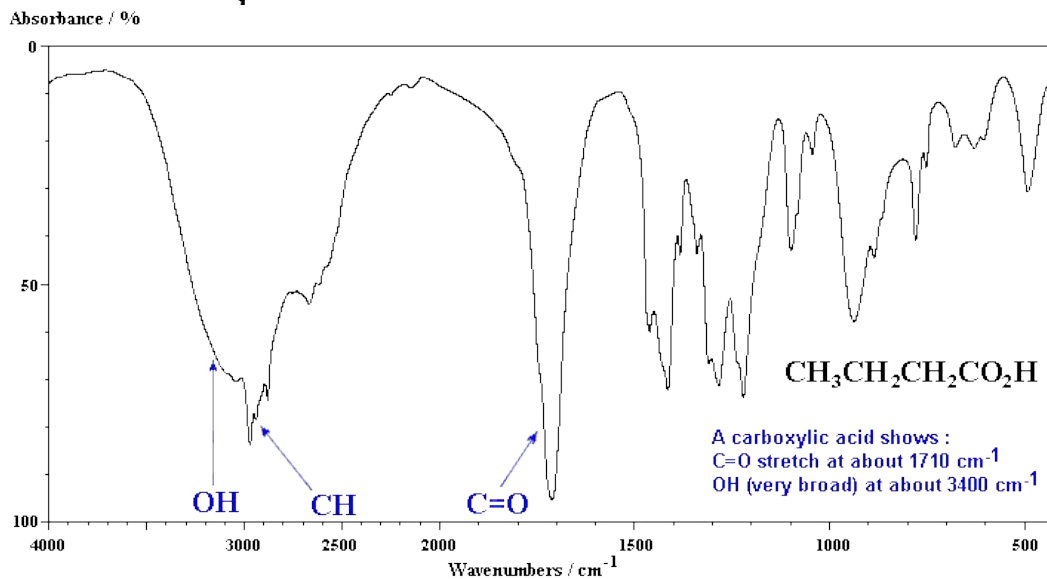
Распределение интенсивностей в колебательно-вращательном спектре HCl при разных температурах: a — 100 К, b — 300 К, c — 1000 К.

Колебательная спектроскопия

ИК-спектроскопия. Спектры конденсированных состояний.

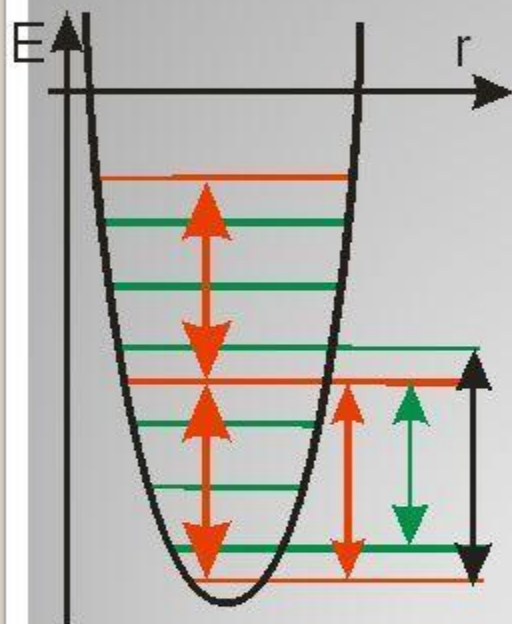


ИК спектры газообразной и жидкой воды



ИК- спектроскопия. Физические основы.

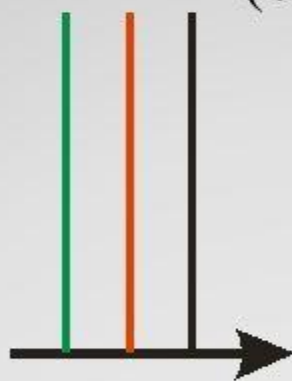
Гармонический осциллятор.



$$E_v = h\nu(v + 1/2)$$

ν – частота колебания

v – колебательное квантовое число
(0, 1, 2, ...) $\Delta v = \pm 1$



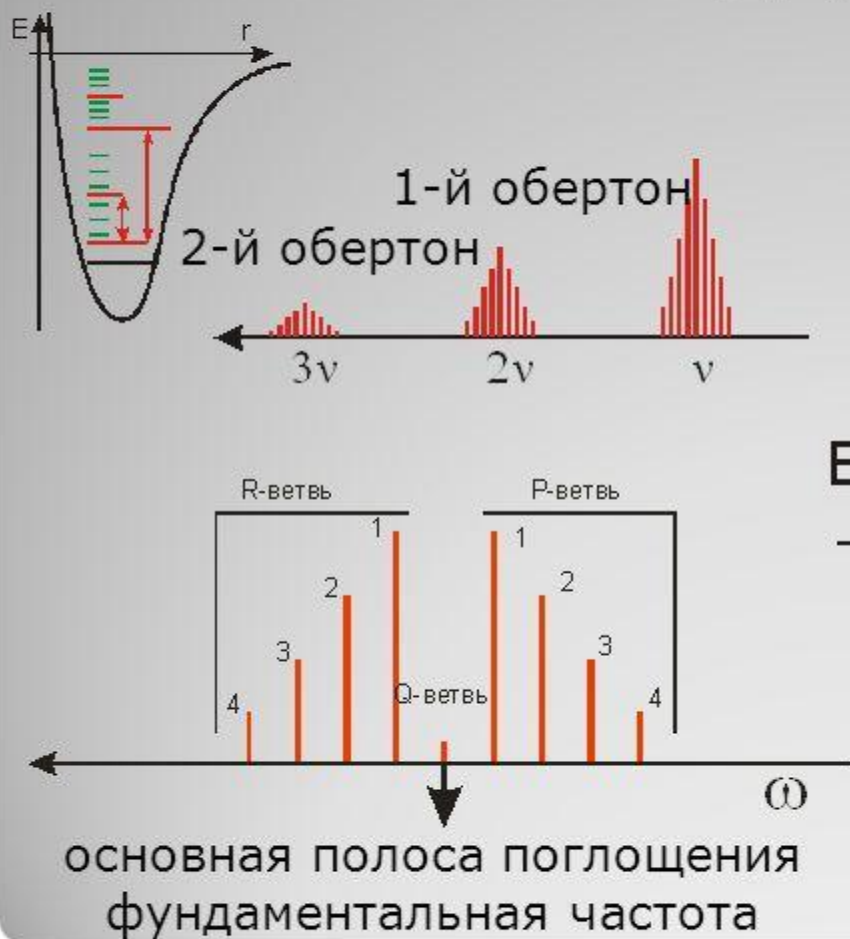
$$\nu = \frac{1}{2 \times \pi \times c} \times \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\mu = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{приведенная масса}$$

$$k(\text{C}\equiv\text{C}) > k(\text{C}=\text{C}) > k(\text{C}-\text{C})$$

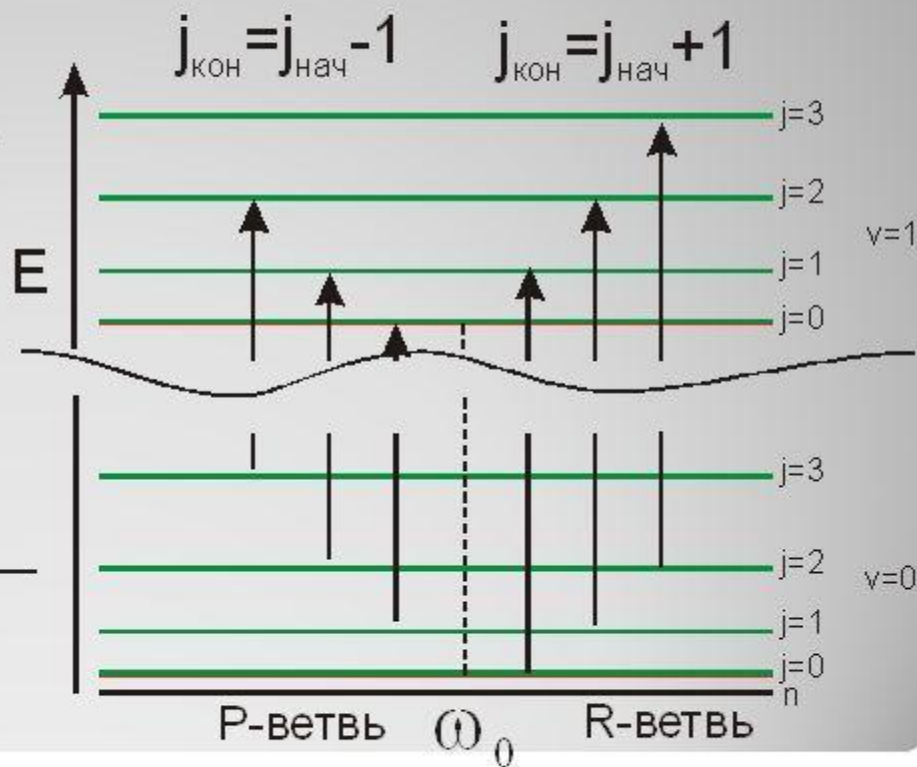
ИК- спектроскопия. Физические основы.

Реальная система. Двухатомный газ.

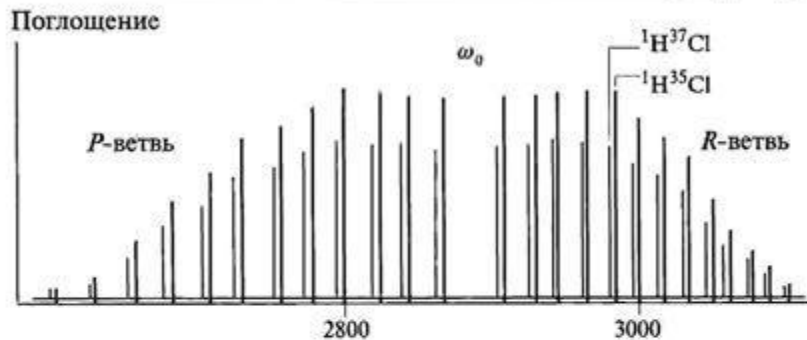


$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \dots$$

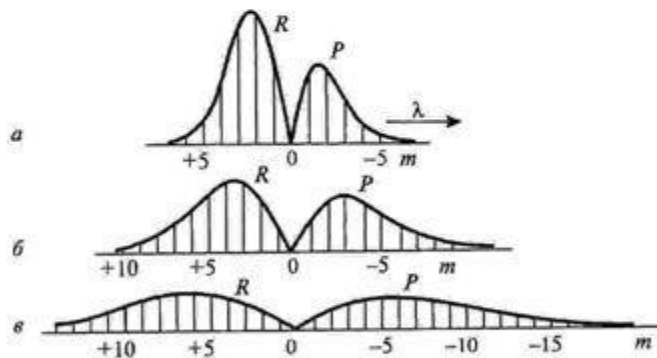
$$\Delta j = \pm 1$$



ИК- спектроскопия. Физические основы. Реальная система. Двухатомный газ.



Инфракрасный спектр паров HCl (переход $(v = 0) \rightarrow (v = 1)$).

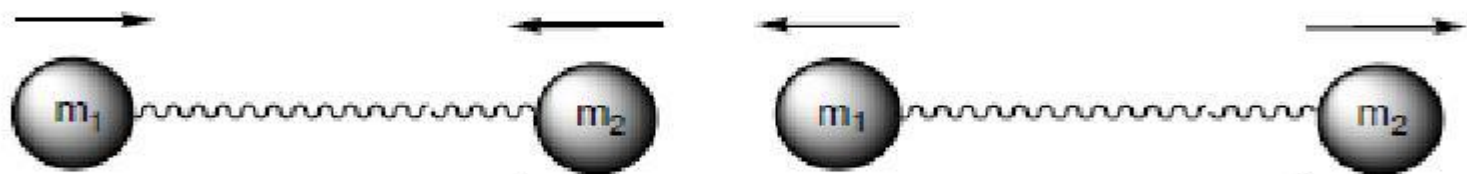


Распределение интенсивностей в колебательно-вращательном спектре HCl при разных температурах: *a* — 100 К, *b* — 300 К, *c* — 1000 К.

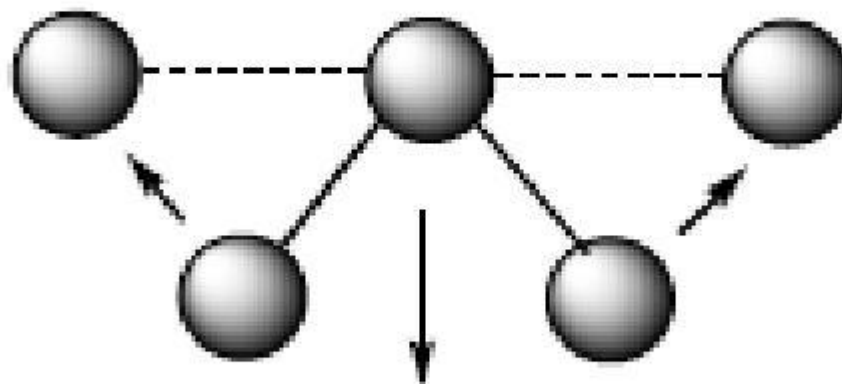
Извлекаемая информация:

- Диаграмма энергетических уровней
- Энергия диссоциации связи
- Константа жесткости связи
- Длина связи
- Момент инерции молекулы (2-х атом.)

Валентное симметричное колебание



Деформационное колебание

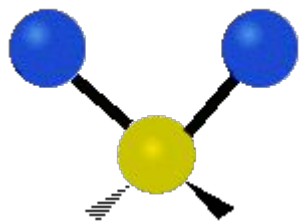


Колебательная спектроскопия

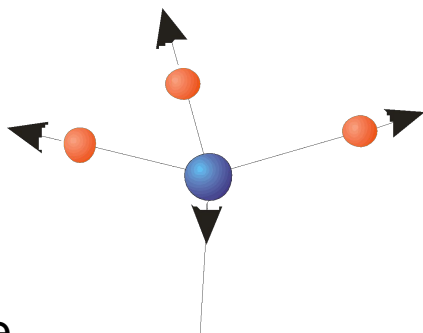
ИК-спектроскопия. Колебания.

Правило отбора:

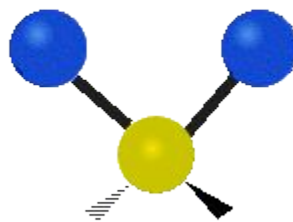
Проявляются колебания, приводящие к изменению дипольного момента молекулы.



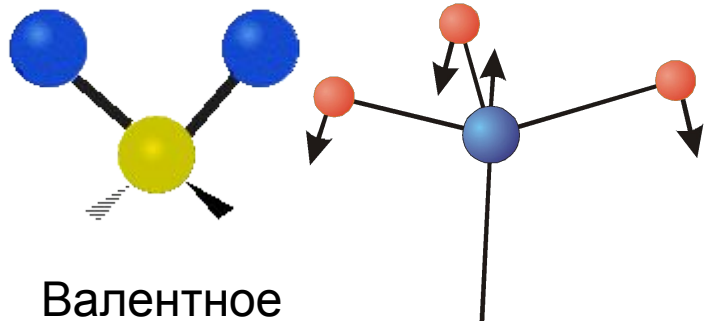
Валентное симметричное ($\nu(s)$)



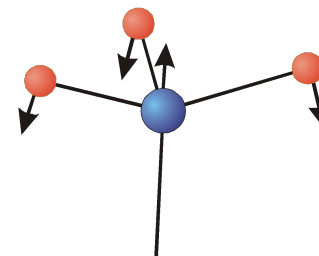
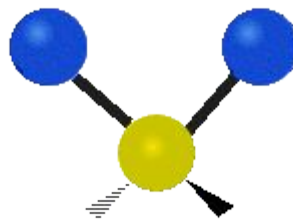
Деформационное симметричное ($\delta(s)$)



Валентное антисимметричное ($\nu(as)$, $\nu(a)$)

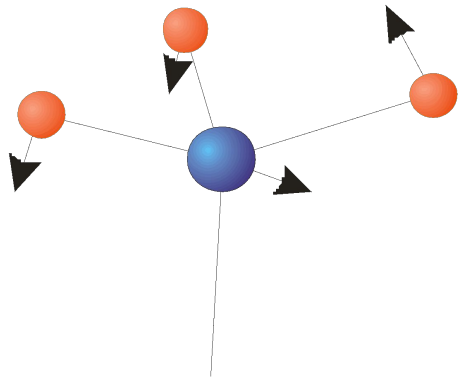


Деформационное антисимметричное ($\delta(as)$)

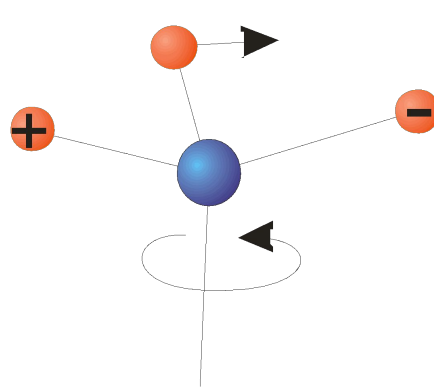


Колебательная спектроскопия

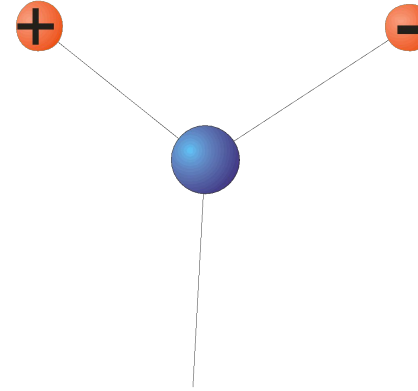
ИК-спектроскопия. Колебания.



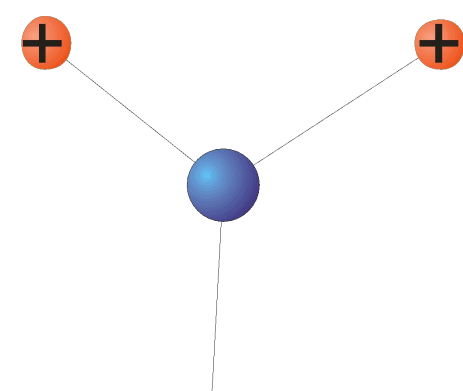
Маятниковое
(ρ)



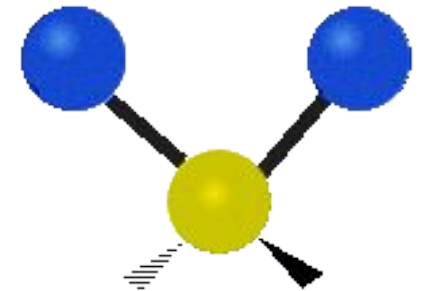
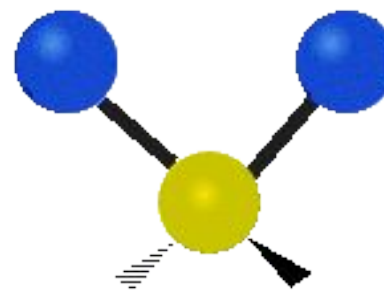
Крутильное
(τ)



Крутильно-
деформационное
(τ)



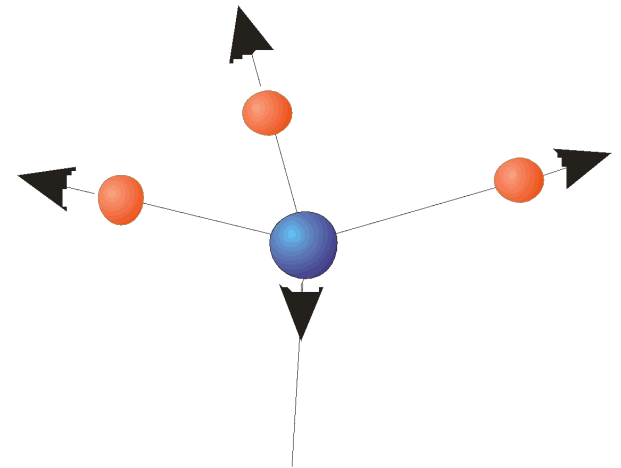
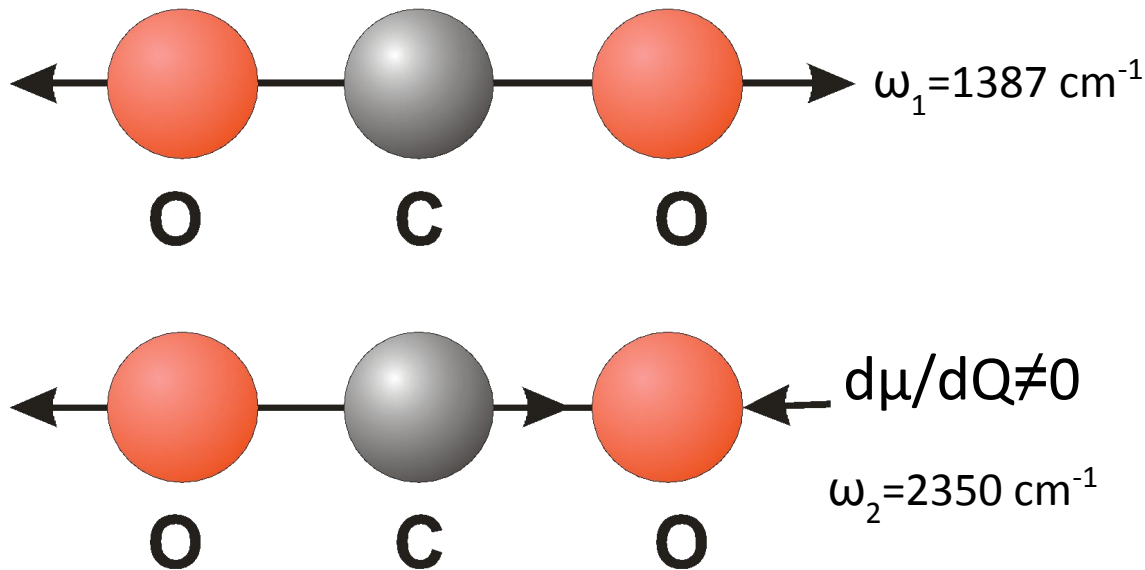
Деформационно-
веерное
(ω)



Колебательная спектроскопия

ИК-спектроскопия. Вырождение. Интенсивность сигнала.

Правило отбора:
Проявляются колебания,
приводящие к **изменению**
дипольного момента молекулы.



Частоты колебаний

600 1300 1500 1800 2000 2300 2800 4000

Деформационные колебания

Скелетн.
Валентн.
Колебания
C-C,
C-O,
C-N,...

Колебания
C=C,
C=O,
C=N,...

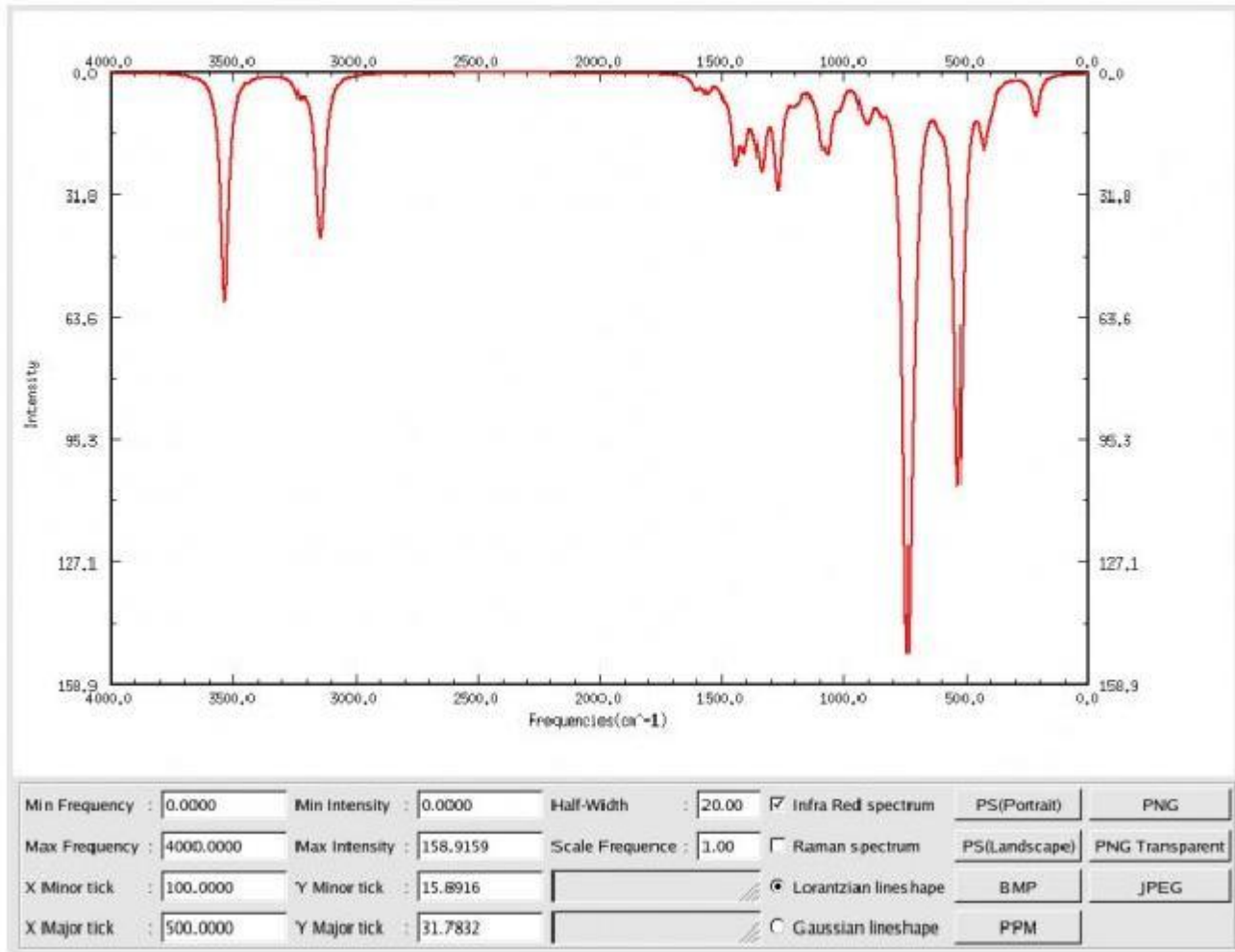
Колебания
C≡C,
C≡N,...

Колебания
C-H,
O-H,
N-H,...

Отпечатки
пальцев

Область колебаний функциональных групп

Общий вид ИК - спектра



регистрации интенсивности прошедшего излучения в зависимости от волновых чисел.

Спектральные данные записываются как зависимость коэффициента поглощения от длины волны или частоты в обратных сантиметрах (см^{-1}) или в микрометрах (мкм).

Фактор интенсивности для ИК-области спектра может быть выражен как пропускание в %:

$$T = \frac{(I_0 - I)}{I_0} \cdot 100$$

где I_0 - интенсивность падающего монохроматического излучения;

I - интенсивность прошедшего монохроматического излучения, или

Факторы, влияющие на частоту и интенсивность характеристических полос поглощения:

1. Внутренние факторы, влияющие на характеристические частоты

A) Геометрия молекулы оказывает заметное влияние на частоту и интенсивность колебательного спектра поглощения.

2. Влияние внешних воздействий

A) Агрегатное состояние. Величина смещения полос поглощения при переходе от газа к жидкости обычно меньше 25 см^{-1} .

Б) Растворитель. Положение и интенсивность полос поглощения, обусловленных характеристическими частотами, изменяются при переходе от одного растворителя к другому.

В) Концентрация вещества. Большое влияние на ИК-спектр оказывает концентрация вещества, поэтому для таких образцов рекомендуют принимать стандартные условия (растворитель, концентрацию и толщину поглощающего слоя).

Г) Температура.

Принципиальная схема прибора состоит:

- источник излучения;
- кювета с образцом;
- монохроматор;
- входная и выходная щели монохроматора;
- фокусирующая оптика;
- призма или дифракционная решетка;
- приемник излучения;
- регистрирующее устройство

Приемник (детектор) - устройство, которое измеряет энергию излучения по его тепловому эффекту. Приемники подразделяются:

Термические детекторы, действие которых основано на измерении тепловых эффектов.

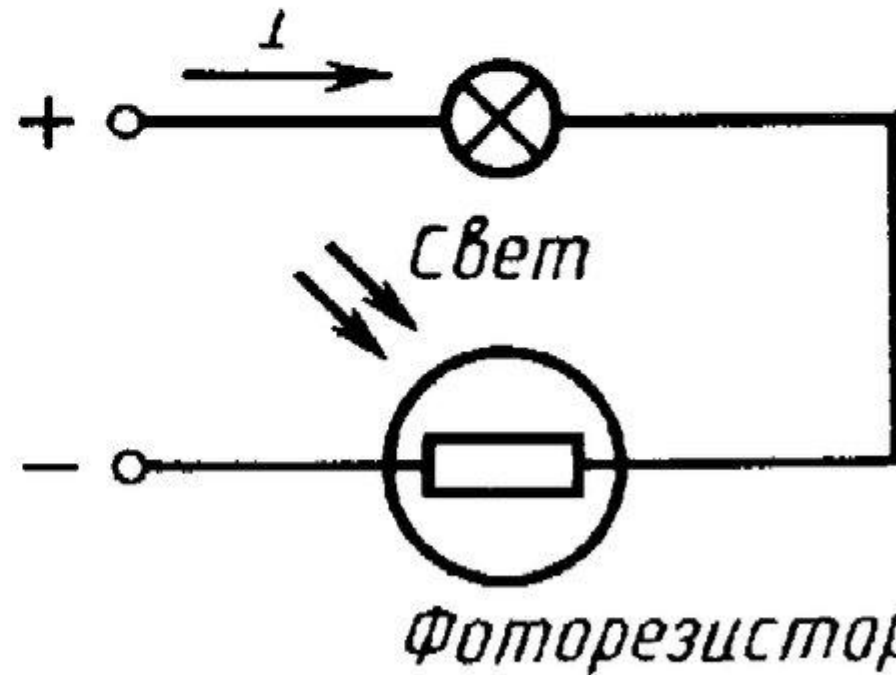
Фотонные детекторы - полупроводниковые устройства, в которых электрон может поглотить квант инфракрасного излучения и перейти в зону проводимости, внося свой вклад в электропроводность.

Пироэлектрические детекторы реагируют не на саму температуру, а на изменение ее во времени и не нуждаются в дублирующей системе, защищающей от излучения.

Для снятия ИК-спектров, как правило, используют **двухлучевые спектрометры** с оптическим нулем следующего типа: «Specord 75 IR», «Specord M-80», «Unicam SP-200», «Beckman IR-11», «Perkin-Elmer», «Bruker», «Shimadzu FTIR-8900», «MTIFS 01» и др.

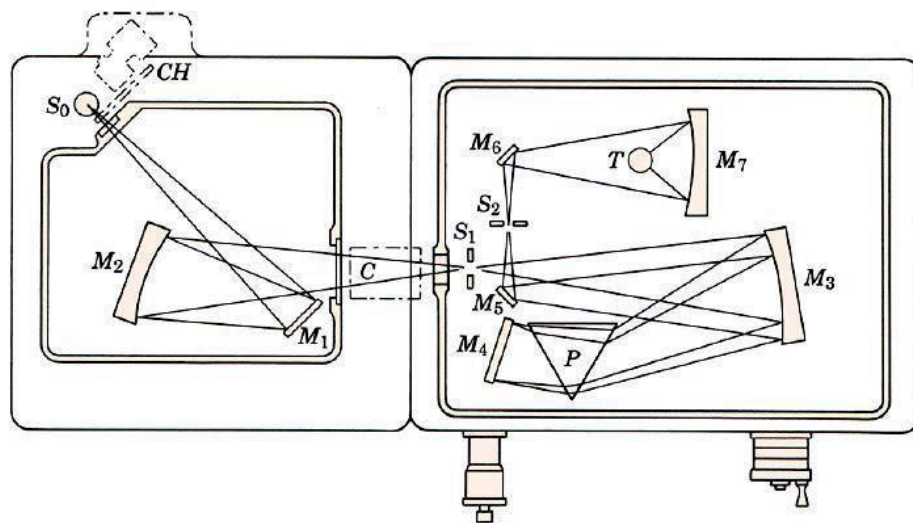
В качестве источника инфракрасного излучения используют штифты Нернста и Глобара, нагреваемые электрическим током до 1000 - 1800 °С.

Ранее лабораторными источниками инфракрасного излучения служили исключительно раскаленные тела либо электрические разряды в газах. Сейчас на основе твердотельных молекулярных газовых лазеров созданы современные источники инфракрасного излучения с регулируемой или фиксированной частотой. Для регистрации излучения в ближней инфракрасной-области (до $\sim 1,3$ мкм) используются специальные фотопластинки. Более широким диапазоном чувствительности (примерно до 25 мкм) обладают фотоэлектрические детекторы и фоторезисторы. Излучение в дальней ИК-области регистрируется болометрами — детекторами, чувствительными к нагреву инфракрасным излучением



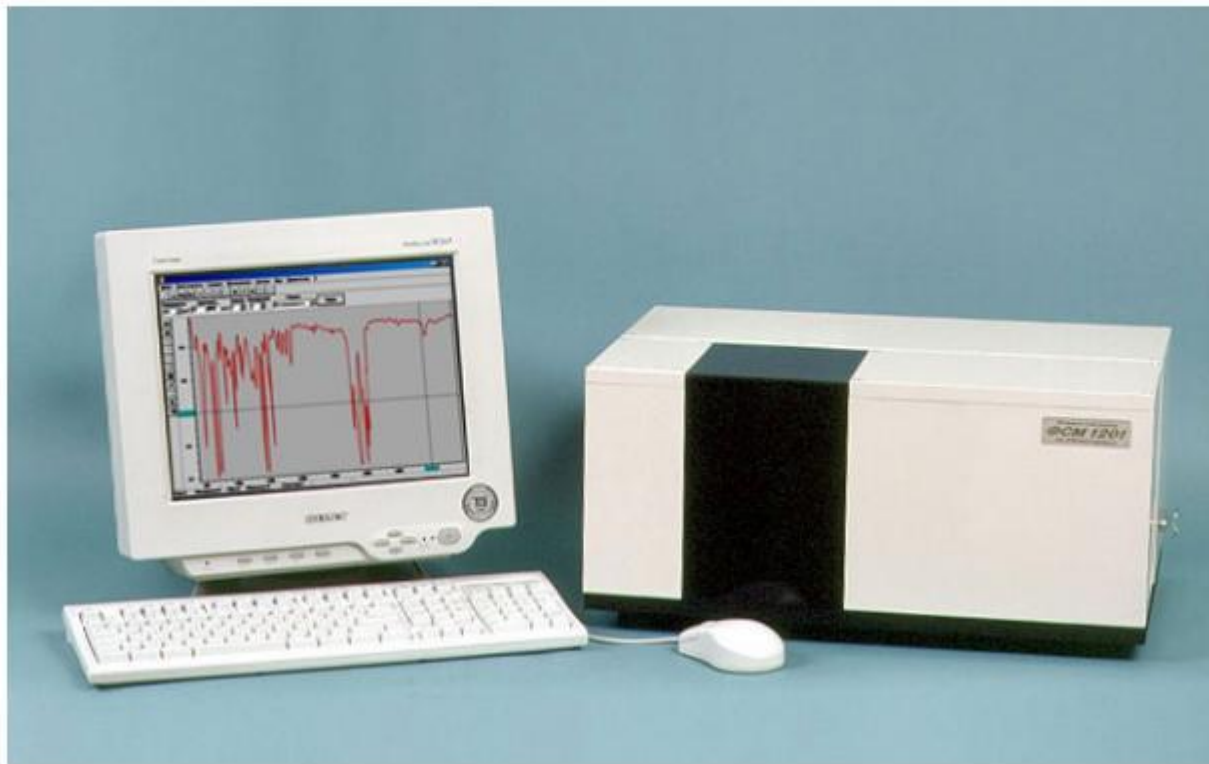
Колебательная спектроскопия

ИК-спектроскопия. Приборы.



Первый серийный ИК-спектрометр
Perkin Elmer Model 12. 1944 г.

Внешний вид ИК-спектрометра



Колебательная спектроскопия

ИК-спектроскопия. Приборы.



ИК-спектроскопия Аксессуары.



Кювета газовая



Держатель таблеток



Приставка для измерения пропускания пластин



Кювета жидкостная разборная



Колебательная спектроскопия

ИК-спектроскопия. Аксессуары.



Приставка однократного нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО)



Приставка многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО)



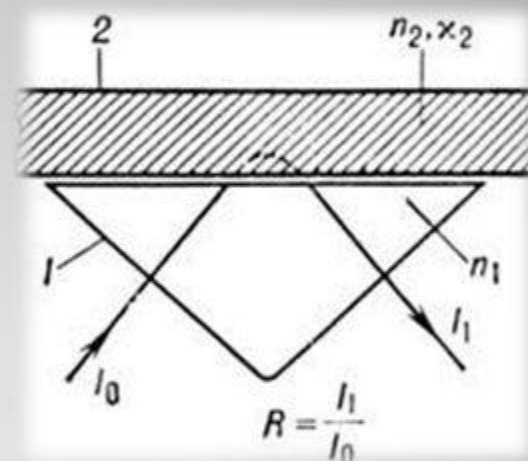
Приставка зеркального отражения ПЗО

ИК-спектроскопия

Аксессуары.



Приставка однократного нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО)



Приставка многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО)

Колебательная спектроскопия

ИК-спектроскопия. Техника эксперимента

