



Тема № 13

**Методы оптической
молекулярной
спектроскопии**

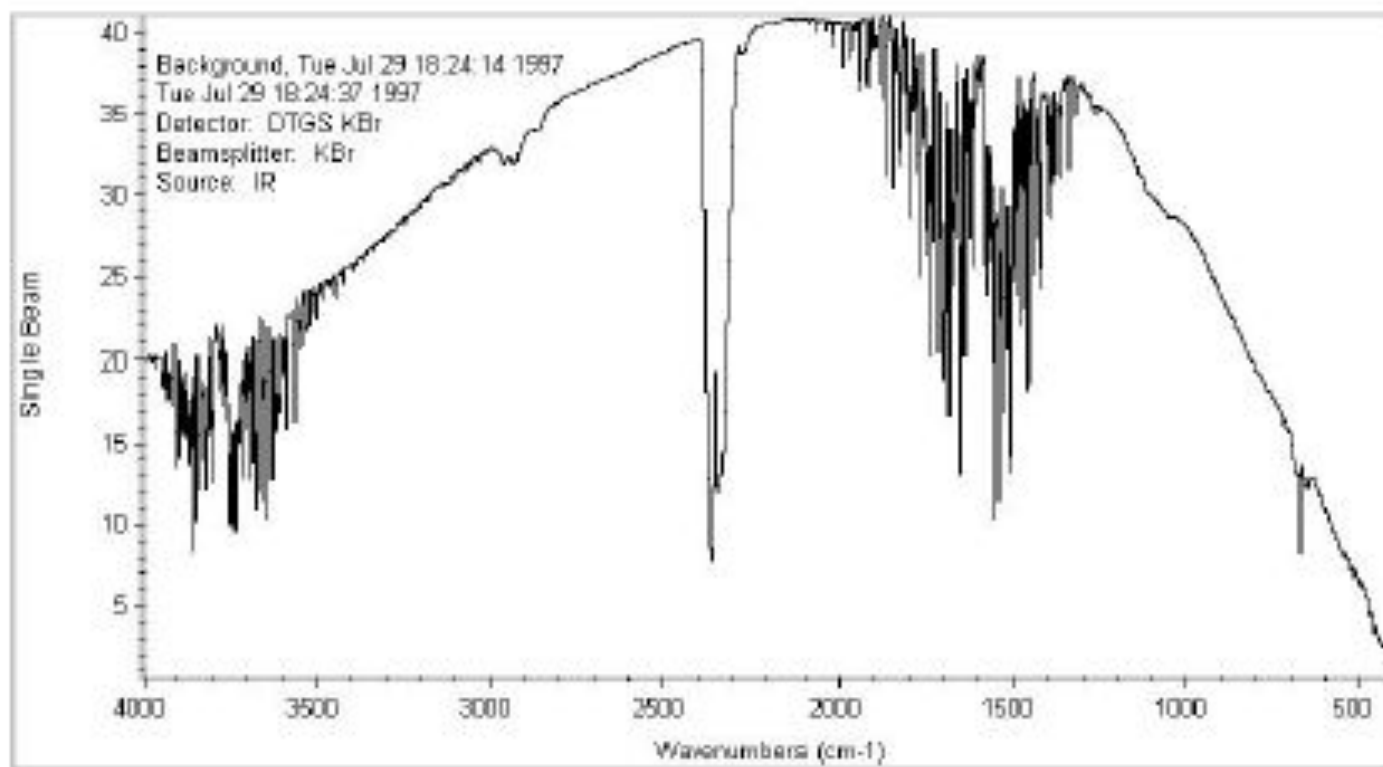
Молекулярная спектроскопия. Часть 2.



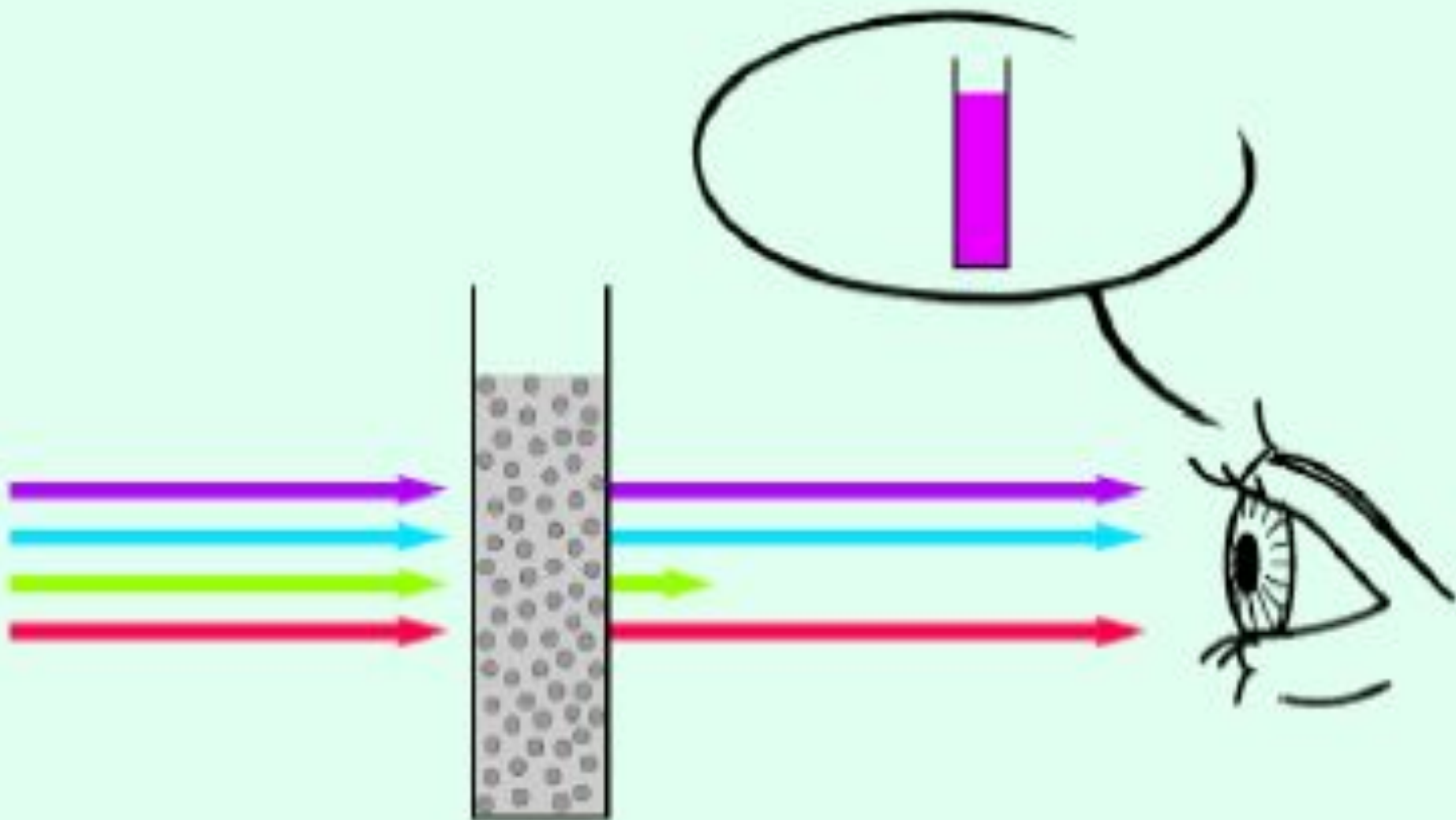
Длина волны (λ) см		Энергия Ккал/моль	Молекулярные эффекты
10^{-9}	гамма лучи	10^6	
10^{-7}	рентген	10^4	ионизация
	вакуум. УФ	10^2	
10^{-5}	ближний УФ		электронные переходы
10^{-4}	видимая обл.	10	
10^{-3}	инфракрасная обл.	1	молекулярные колебания
10^{-1}	микроволны	10^{-2} 10^{-4}	вращательное движение
10^2 10^4	радиочастоты	10^{-6}	спиновые переходы в ядрах

Техника молекулярной спектроскопии.

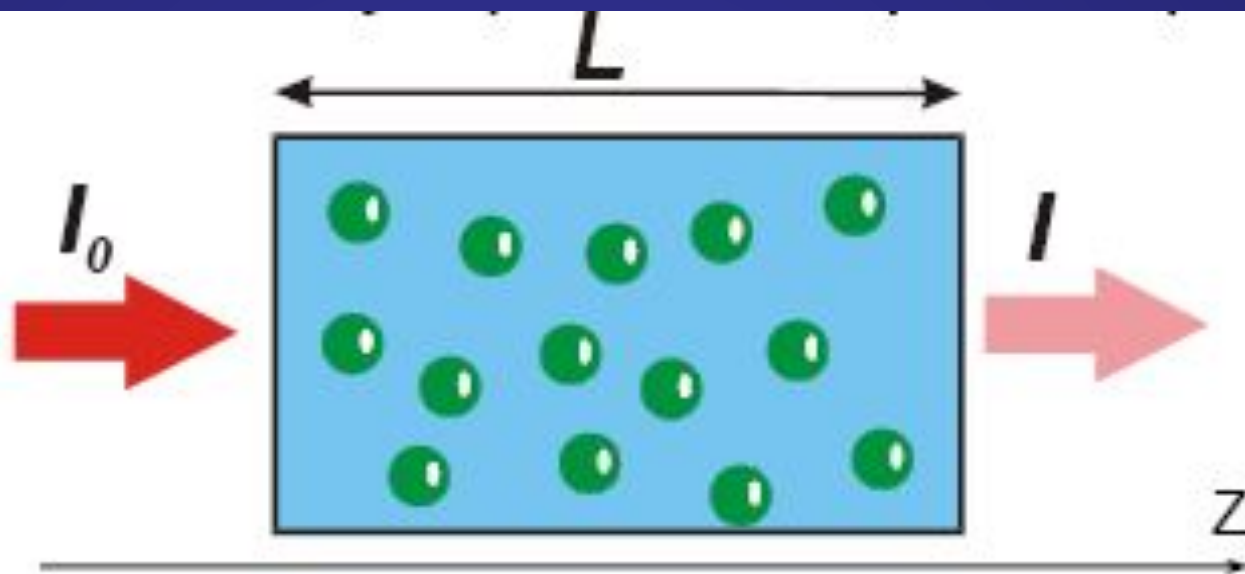
Техника спектральных исследований



Поглощение света веществом



Закон Бугера-Ламберта-Бера



α - Коэффициент поглощения по интенсивности

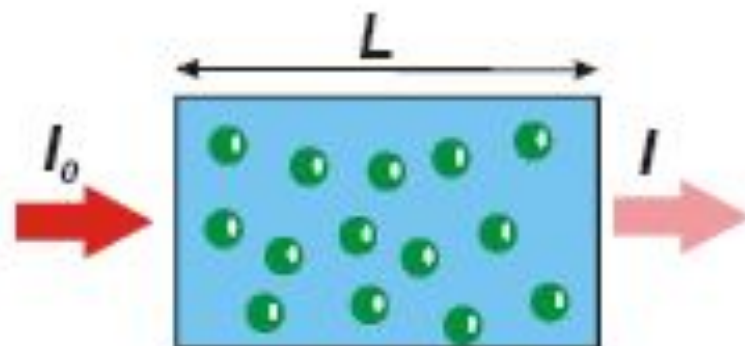
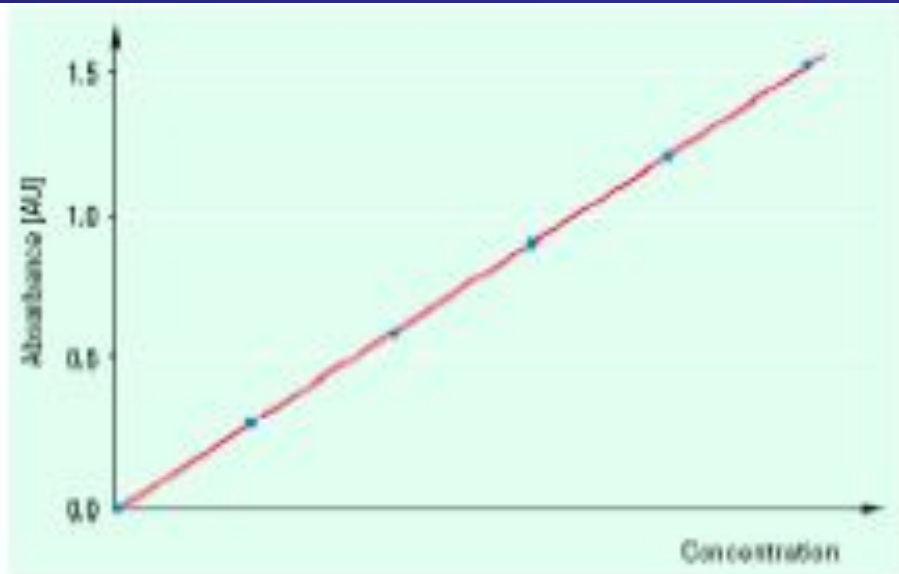
$$\alpha = -\frac{dI}{I dz}$$

$$dI = -\alpha \cdot I \cdot dz$$

$$\frac{dI}{I} = -\alpha \cdot dz$$

$$I(z) = I_0 \exp\{-\alpha \cdot z\}$$

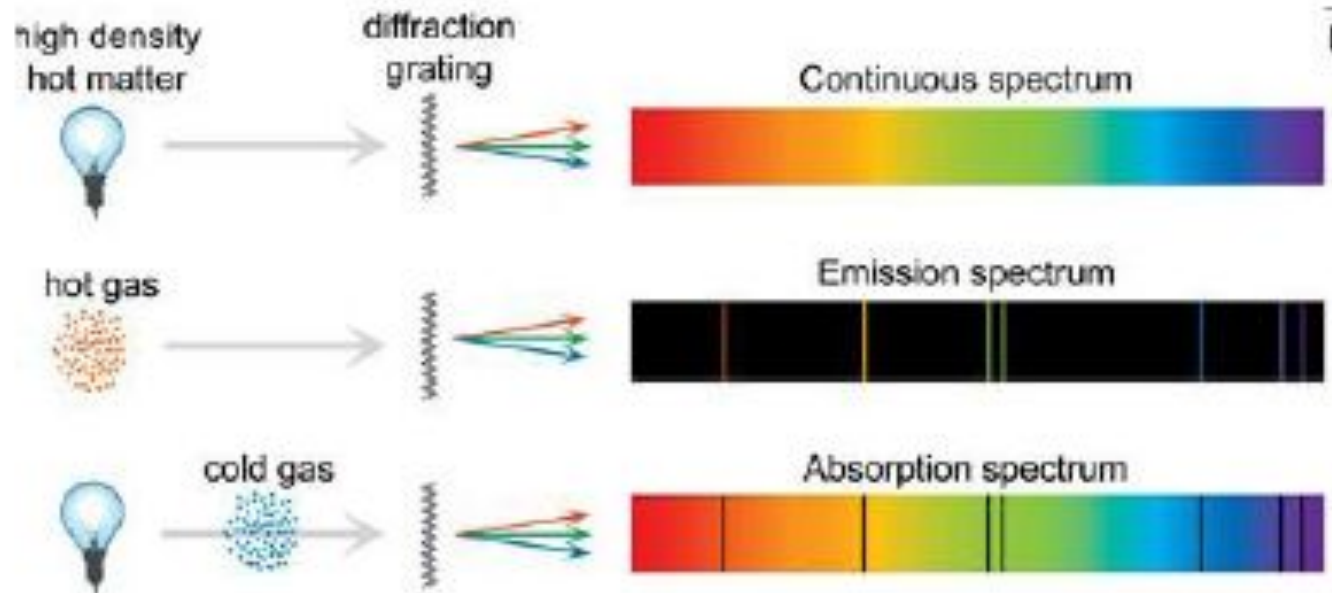
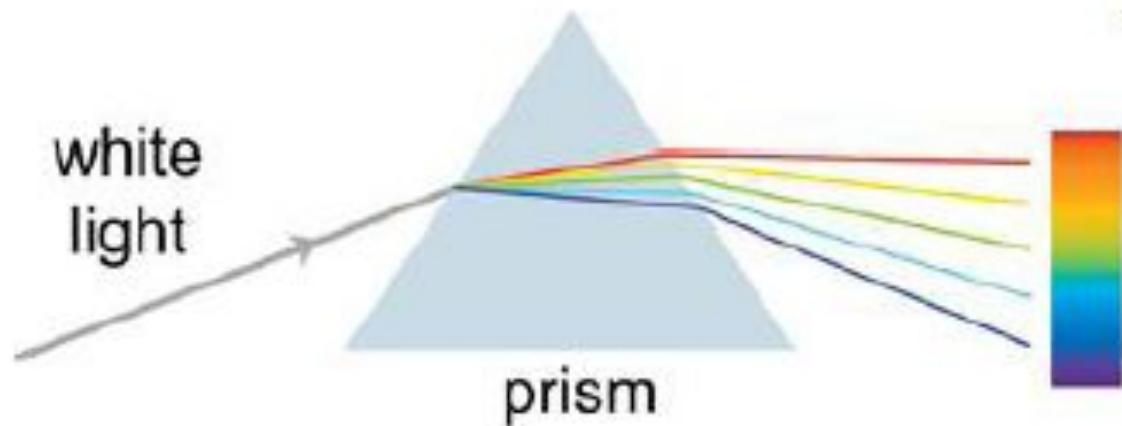
Закон Бугера-Ламберта-Бера



$$T = \frac{I}{I_0} = \exp\{-\alpha \cdot z\}$$

$$D = -\lg T = \varepsilon \cdot [A] \cdot L$$

Техника спектроскопии. Диспергирующие элементы.



Приемники оптического излучения

Тепловые ($h\nu \rightarrow \text{тепло} \rightarrow X(T)$)

-боллометры, термисторы (п/п боллометры) ($h\nu \rightarrow \text{тепло} \rightarrow R(T)$)

-термоэлементы ($h\nu \rightarrow \text{тепло} \rightarrow \text{ЭДС}$)

-пирозлектрические приемники ($h\nu \rightarrow \text{тепло} \rightarrow q$)

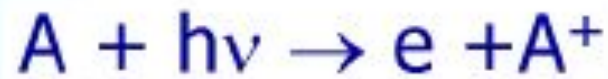
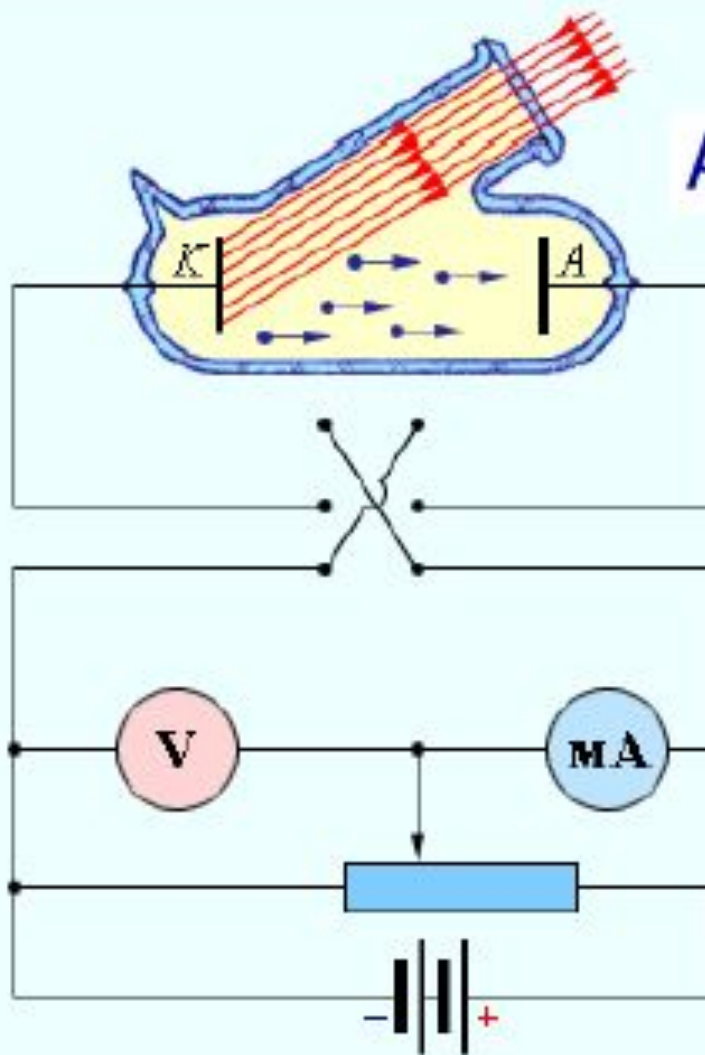
-оптико-акустические приемники ($h\nu \rightarrow \text{тепло} \rightarrow P(T)$)

Фотонные (квантовые) ($h\nu \rightarrow I_q$)

Фотохимические ($h\nu \rightarrow \text{Prod}_{h\nu}$)

Пондермоторные ($h\nu \rightarrow F_{\text{мех}}$)

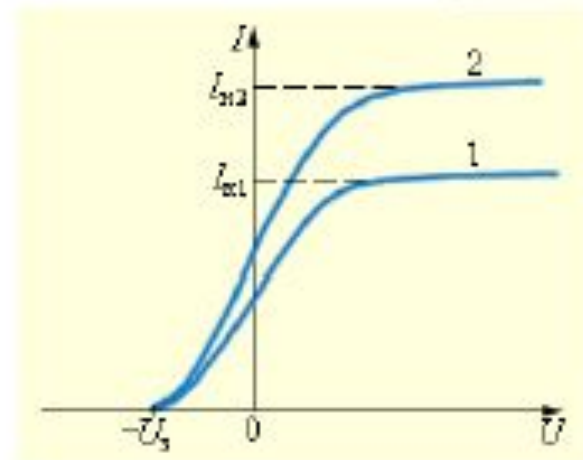
Фотонные детекторы



Внешний
фотоэффект
Столетов А.Г.(1890)
Эйнштейн А.(1905)

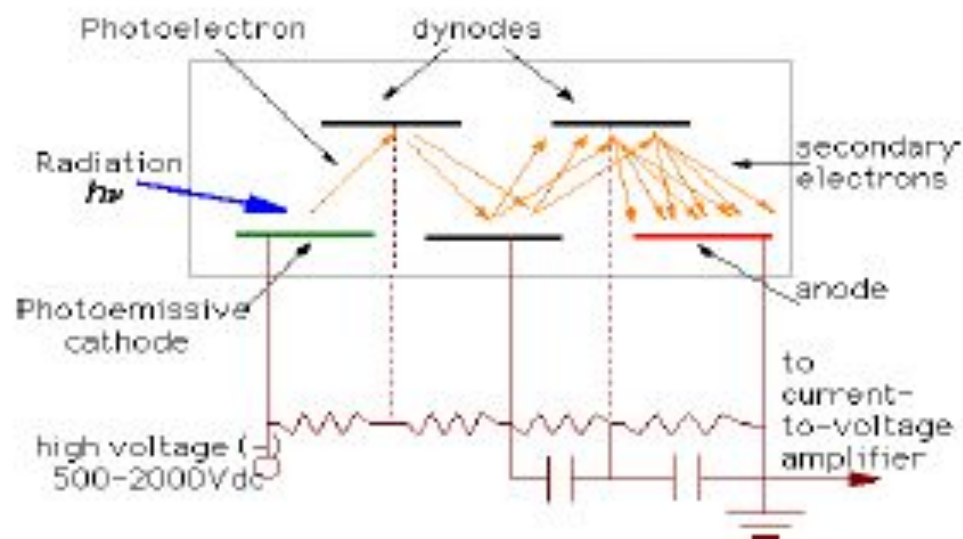


Столетов А.Г.



$$h\nu = \varphi_0 + \frac{mv^2}{2}$$

Фотоэлектронный умножитель



Пороговая чувствительность-
темновой ток

$$j = BT^2 \cdot \exp\left(-\frac{\varphi_0}{kT}\right)$$

$$j_{\text{ФЭК}} \sim 10^{-13} \frac{A}{\text{см}^2}$$

$$j_{\text{динод}} \sim 10^{-18} \frac{A}{\text{см}^2}$$

$$j_a \sim 10^{-10} A$$

Фотокатод:

$$n_K$$

1 динод:

$$\alpha_1 n_K$$

$$\alpha_1 \sigma_1 n_K$$

$$\alpha_2 \alpha_1 \sigma_1 n_K$$

2 динод:

$$\alpha_2 \sigma_2 \alpha_1 \sigma_1 n_K$$

Анод:

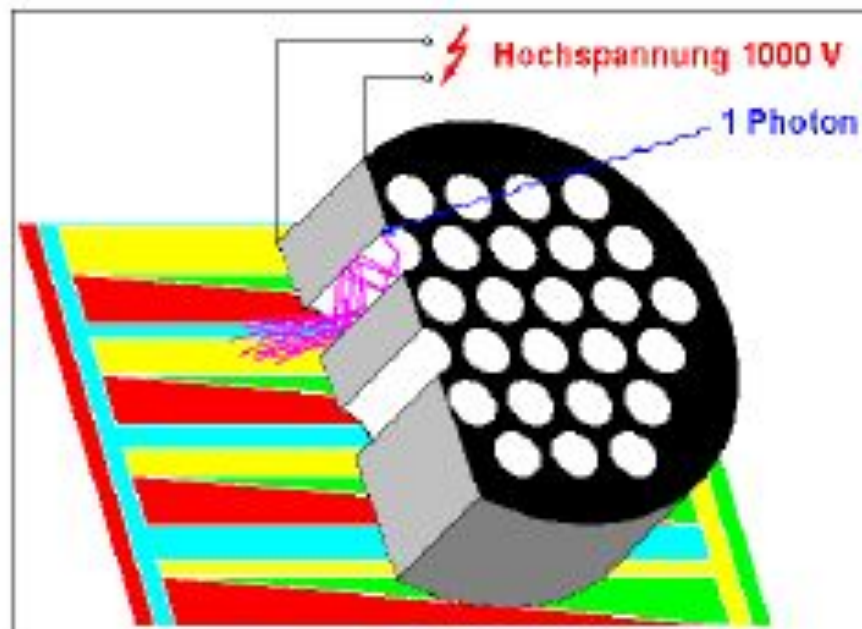
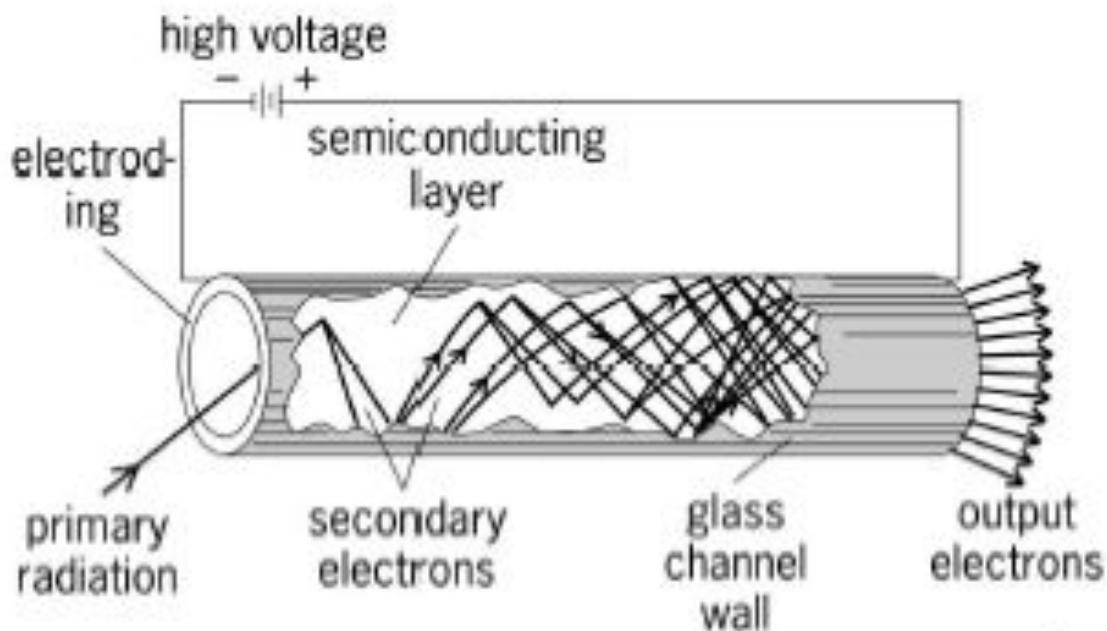
$$n_A = n_K \prod_{i=1}^n \sigma_i \alpha_i = n_K (\sigma \alpha)^n$$

Коэффициент
усиления:

$$M = \frac{n_A}{n_K} = (\sigma \alpha)^n$$



ЭОП: микроканальные пластины



Оптическая схема традиционного спектрометра

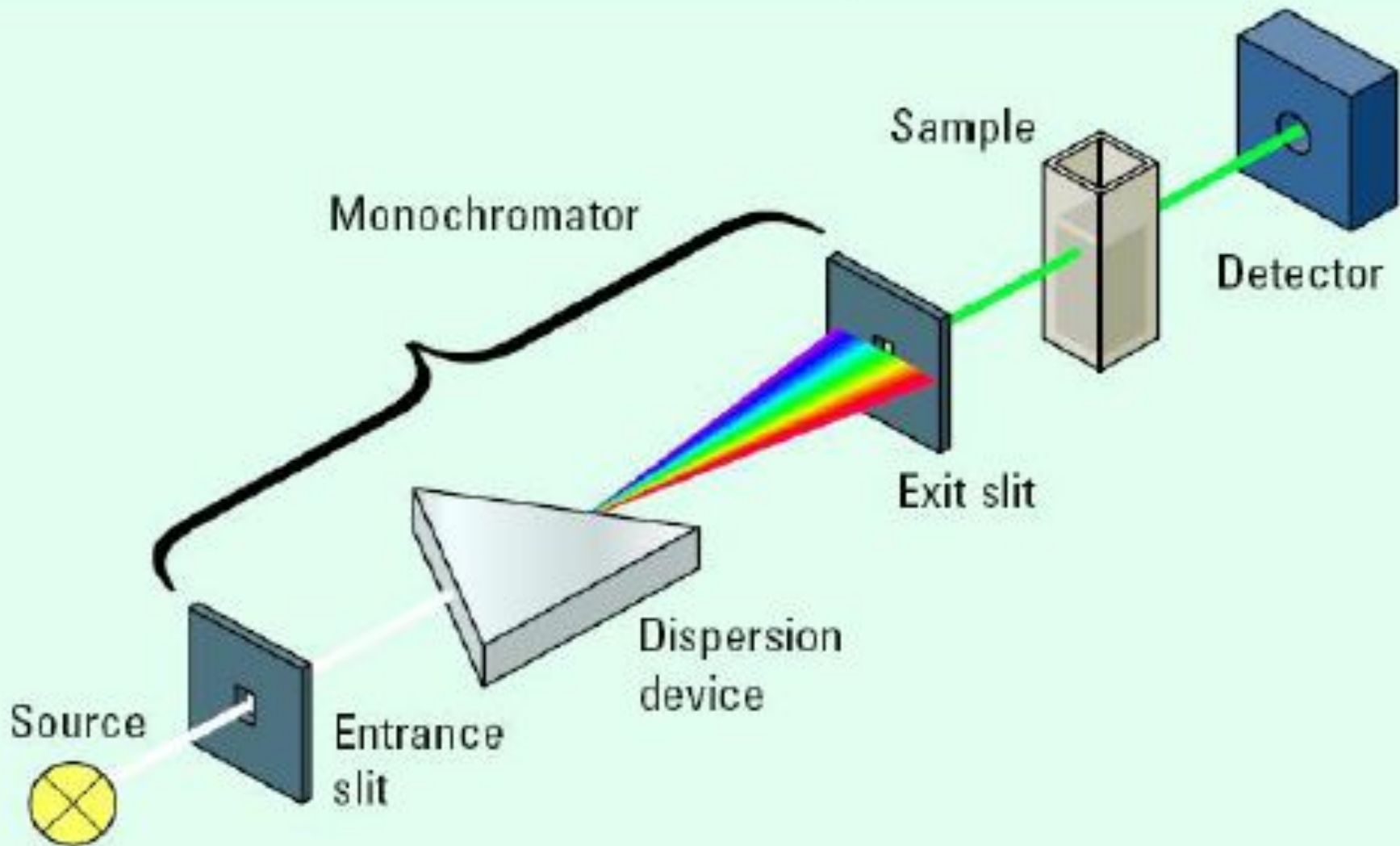


Схема спектрометра с диодной матрицей

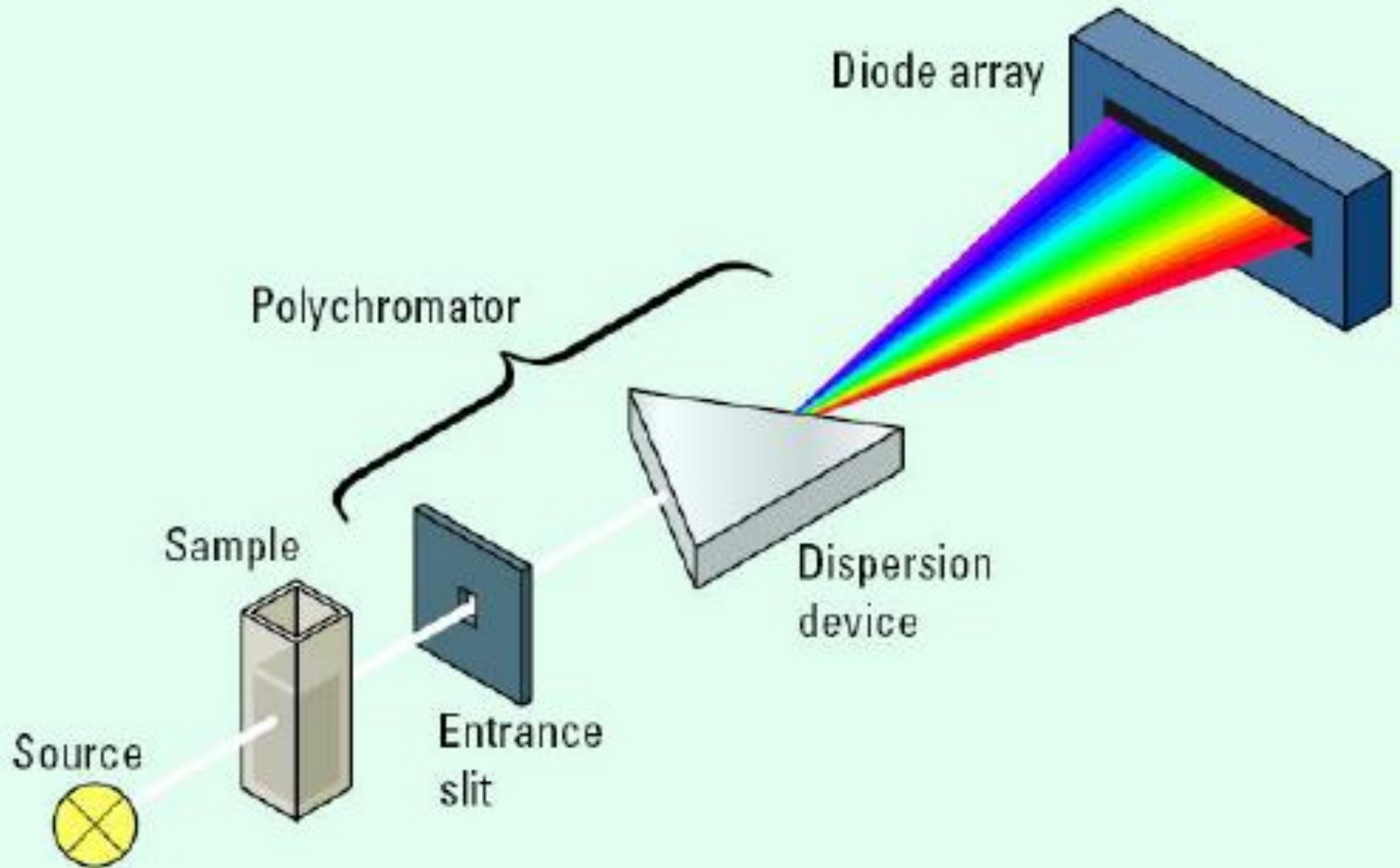
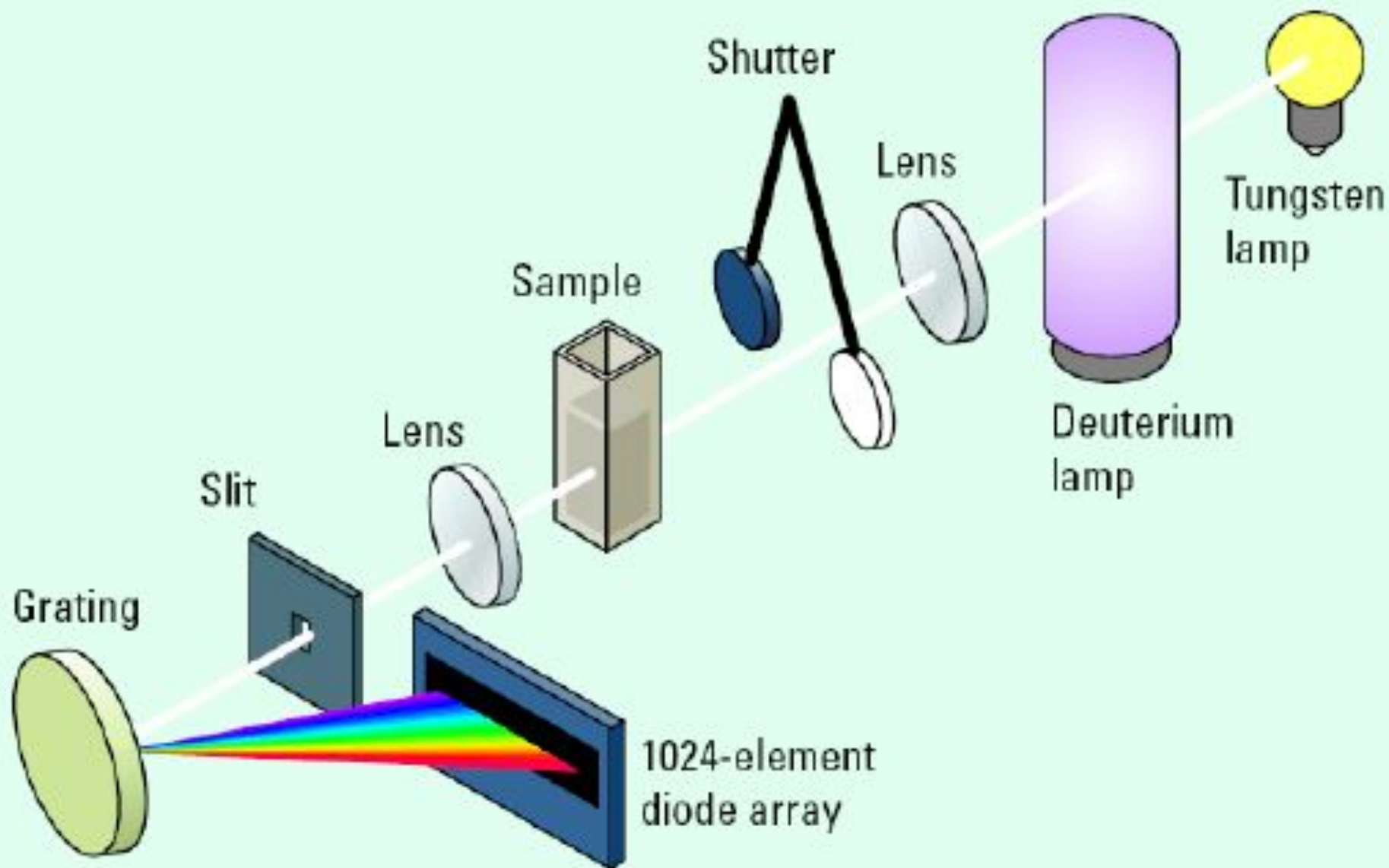
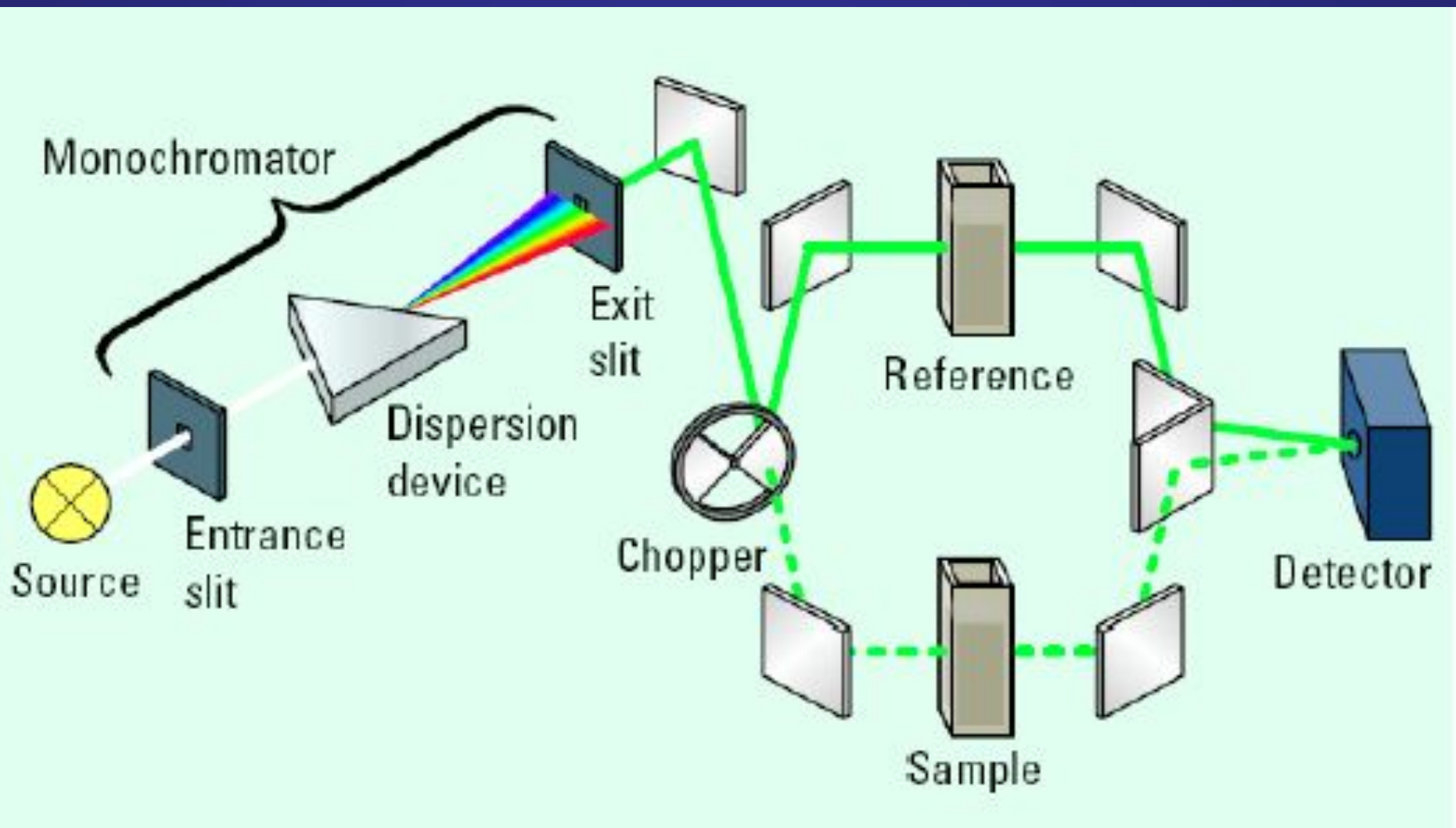


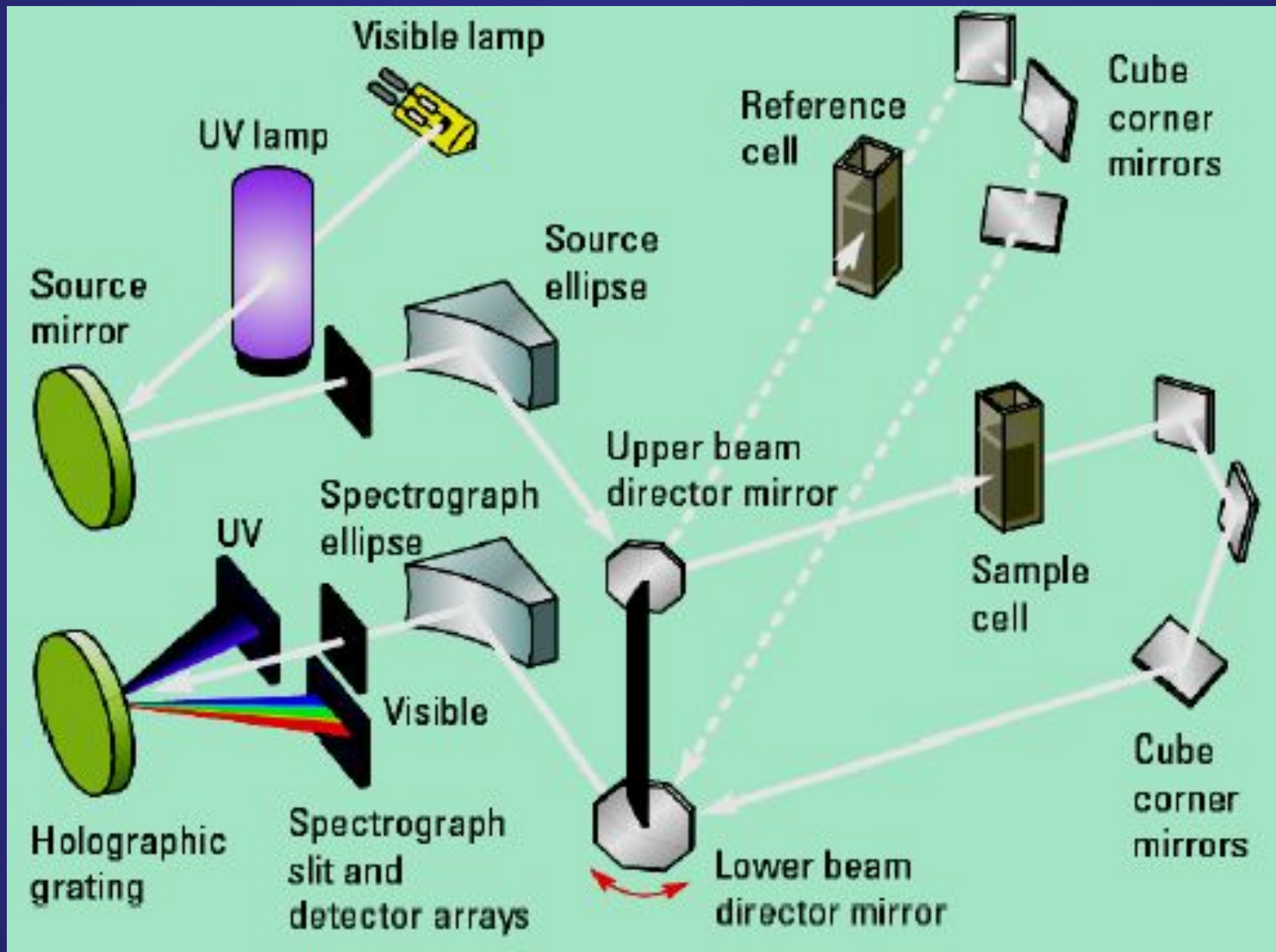
Схема спектрометра Agilent 8453 с диодной матрицей



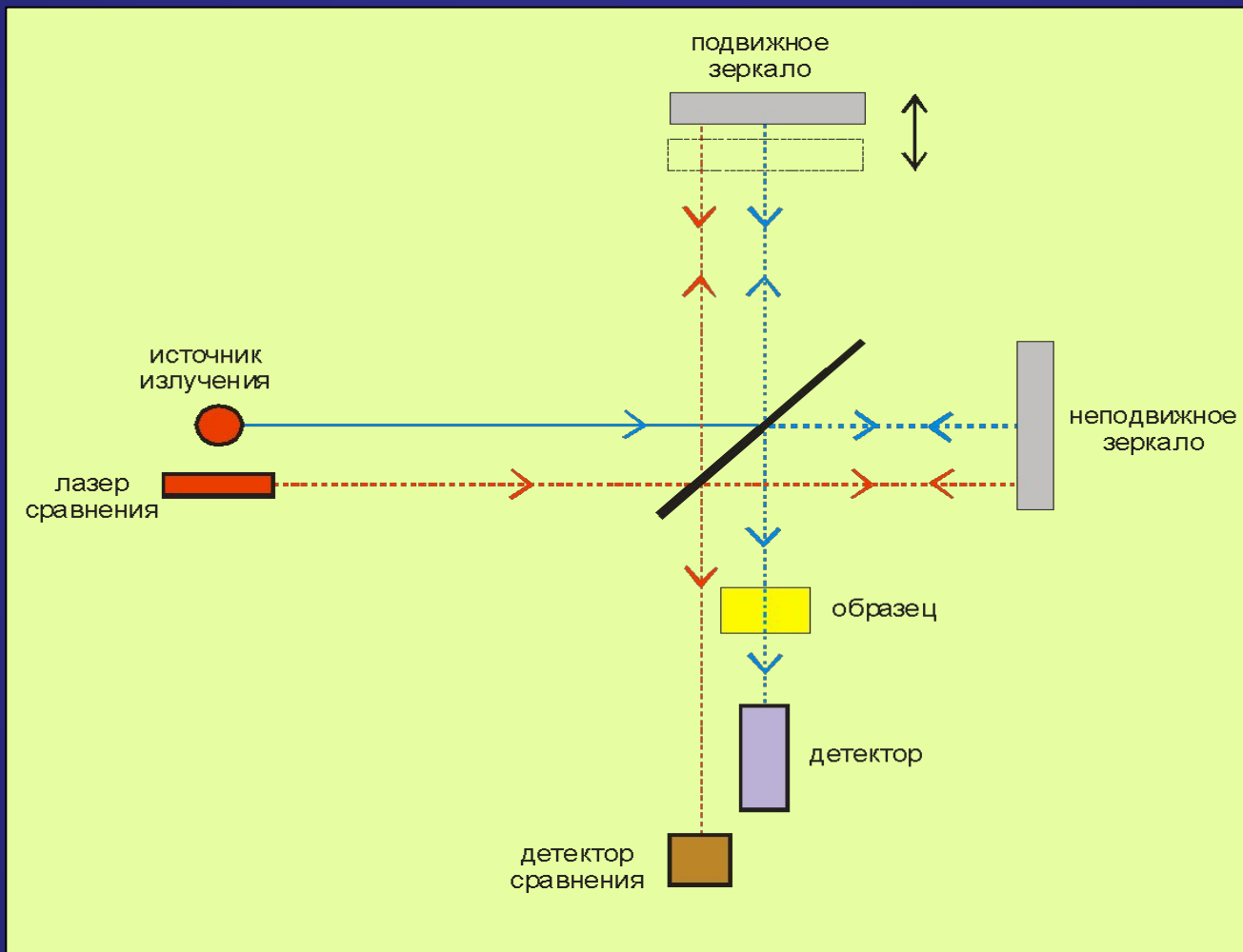
Оптическая схема двухлучевого спектрометра



Оптическая схема спектрометра HP 8450a с диодной матрицей



ИК Фурье-спектроскопия (схема Фурье-спектрометра)



Источники излучения

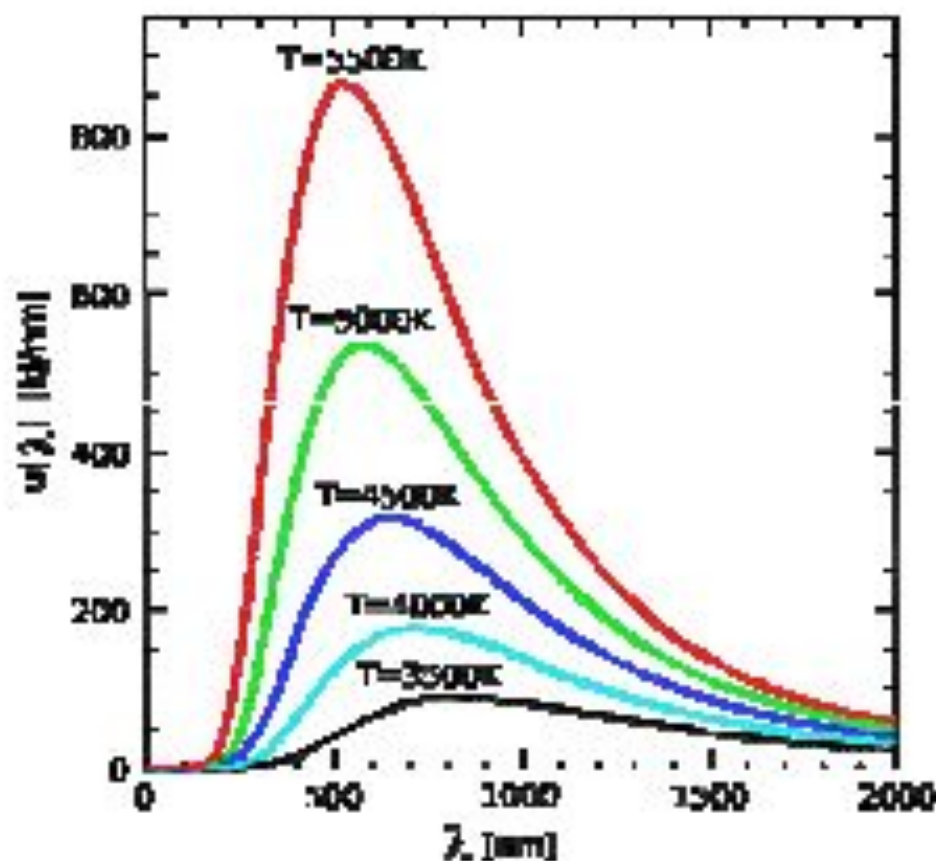
Равновесные:

- нагретое твердое тело
- пламя

Неравновесные:

- плазма
- люминесцентные источники
(фото-, электро-, хеми-, ...)
- полупроводниковые светодиоды
- тормозное излучение
- лазер

Равновесное излучение



$$u_\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1}$$

$$u_\nu = \frac{8\pi h^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

$$\lambda_{\max} = \frac{b}{T} \quad [\lambda] = [\text{MKM}], \quad b \approx 3000$$

Типы источников теплового излучения

1. Модельное АЧТ
2. Лампы накаливания
- 3 Глобар
4. Штифт Нернста
5. Платино - керамический излучатель
6. Кратер угольной дуги
- 7....

ИК-спектрометрия: особенности аппаратуры

В ВИДИМОЙ ОБЛАСТИ

Источник света: лампа накаливания (белый свет – сплошной спектр от 320 до 2400 нм);

Прозрачные материалы: кварц, стекло



ИК-ДИАПАЗОН

Источник света:

Раскаленные материалы:

Штифт Нернста (иттрий-цирконий оксид, 1900⁰С);

Глобар (карбид кремния 1350⁰С);

Прозрачные

(конструкционные) материалы:

соли NaCl, KBr, TlI+TlBr;

Кюветы: LiF, CaF₂, KBr ($l=0.01-1$ мм);

(растворы); твердые вещества – таблетки с KBr;

Детектор: термопара (термо-э.д.с.), болометр (сопротивление)

Спектроскопия комбинационного рассеяния. (Рамановская спектроскопия)

Открытие комбинационного рассеяния света (эффект Рамана),
февраль 1928 г. (Москва, Калькутта)



Леонид
Исаакович
Мандельштам



Григорий
Самуилович
Ландсберг



Чандрасекхара
Венката
Раман



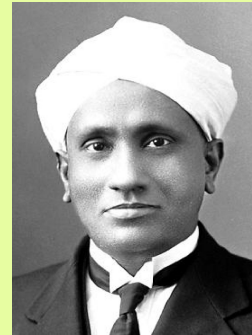
Кариаманикам
Сриниваза
Кришнан

1930 год – Ч.В. Раману присуждена Нобелевская премия по физике

Спектроскопия комбинационного рассеяния. (Рамановская спектроскопия)

Явление КРС было предсказано чешским физиком-теоретиком Смекалом в 1923 г., а уже в 1928 г. его почти одновременно наблюдали в нескольких физических лабораториях.

Первым попало в печать и было опубликовано сообщение сэра Чандрасекара Венката Рамана (и Кришнана), в честь которого эффект КРС часто называют Раман-эффектом, а спектры КРС - Раман-спектрами (жидкость).



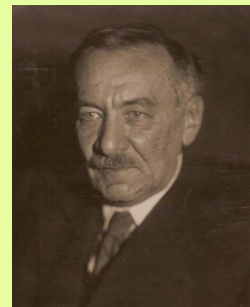
Чандрасекхара
Венката
Раман



Кариаманикам
Сриниваза
Кришнан

1930 год – Ч.В. Раману присуждена Нобелевская премия по физике

Чуть позже опубликованы работы советских физиков Ландсберга и Мандельштама (кристаллический кварц), а также французских ученых Рокара и Кабаннэ.

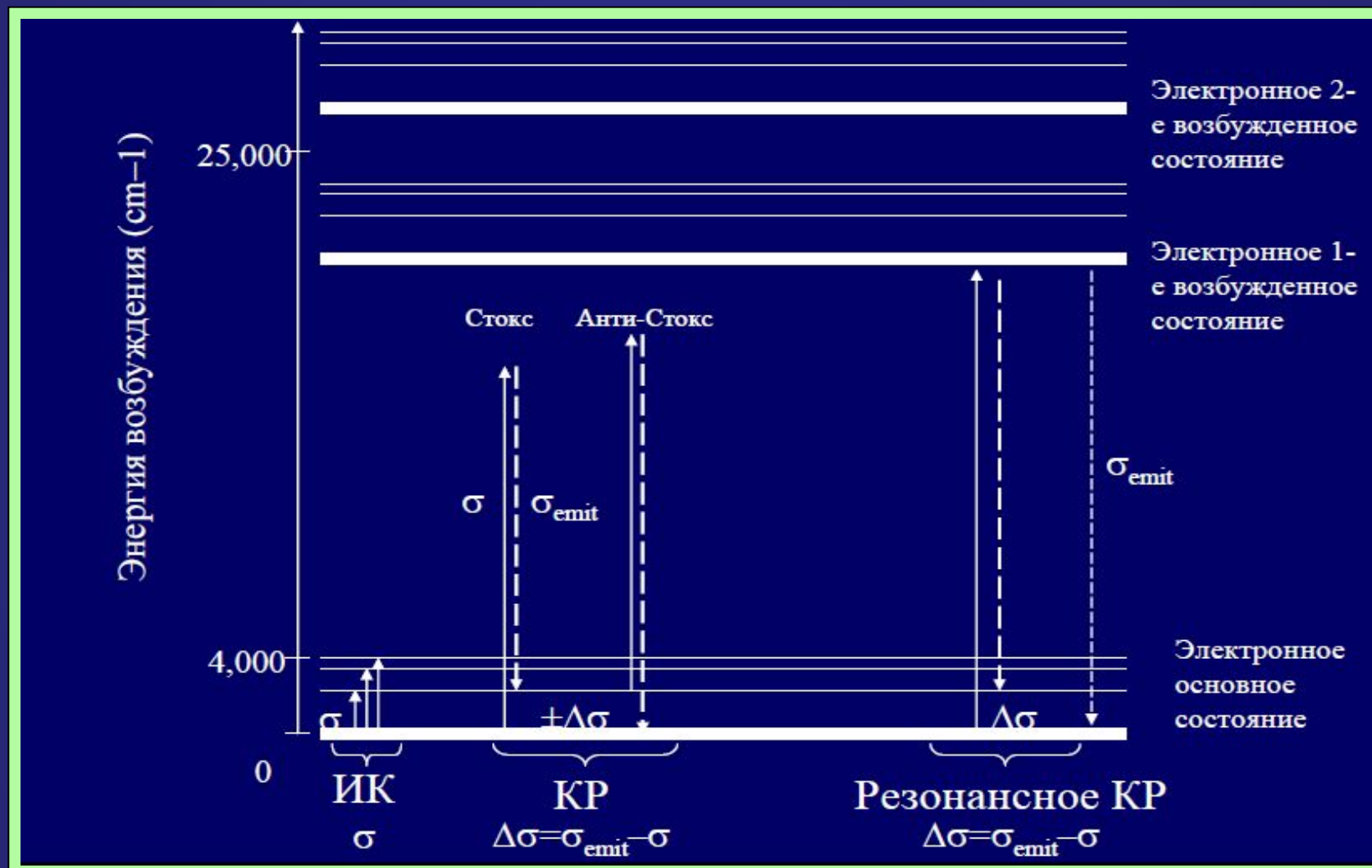


Леонид
Исаакович
Мандельштам



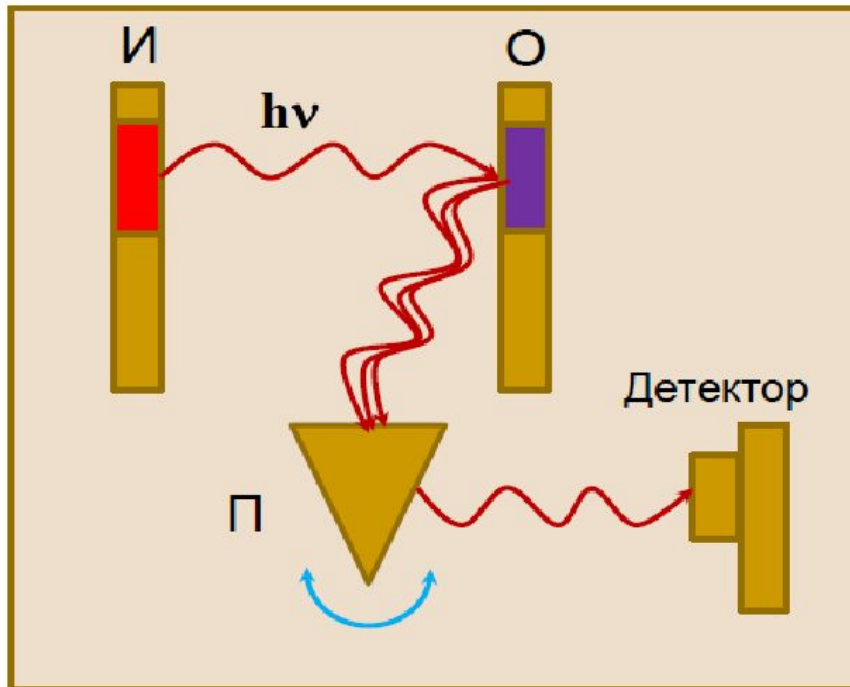
Григорий
Самуилович
Ландсберг

Физические основы спектроскопии комбинационного рассеяния.



КР-спектроскопия. Техника эксперимента.

Схема КР-спектрометра



- И - источник монохроматического излучения (лазер, $\lambda \sim 1000$ нм)
- О - исследуемый образец
- П - призма/монохроматор, интерферометр)



Современный КР-
спектрометр (RMP-300)

Вращательные спектры комбинационного рассеяния

Комбинационное рассеяние – двухфотонный процесс, поэтому правило отбора : $\Delta J = \pm 2$

$\Delta J = +2$ – молекула нагревается (Стокс)

$$\nu = \nu_0 - 2B(2J + 3) \text{ для } J + 2 \leftarrow J$$

$\Delta J = -2$ – молекула охлаждается (Антистокс)

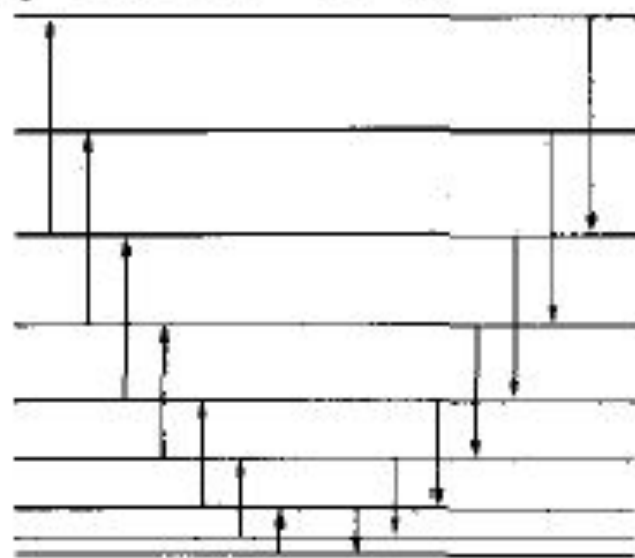
$$\nu = \nu_0 + 2B(2J - 1) \text{ для } J \rightarrow J - 2$$

$\Delta J = +2$ – молекула нагревается (Стокс)

$$\nu = \nu_0 - 2B(2J + 3) \quad \text{для } J + 2 \leftarrow J$$

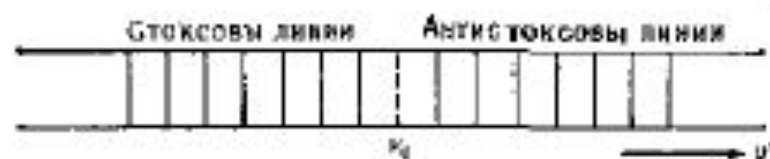
$\Delta J = -2$ – молекула охлаждается (Антистокс)

$$\nu = \nu_0 + 2B(2J - 1) \quad \text{для } J \rightarrow J - 2$$



$6B, 10B, 14B, \dots$

$6B, 10B, 14B, \dots$



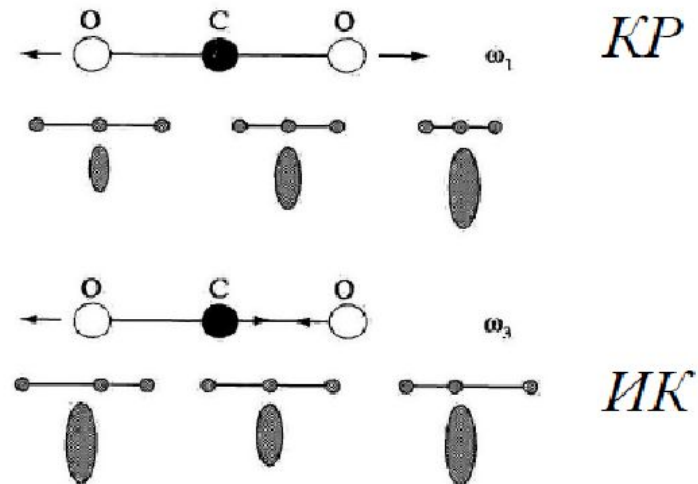
Правила отбора для спектроскопии КР

$$\mu = \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots$$

$$I = \frac{16\pi^4 \nu^4}{3c^2} |\mu|^2$$

$$\alpha = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix}$$

μ – индуцированный дипольный момент
 α – поляризуемость молекулы
 I – интенсивность рассеяного излучения



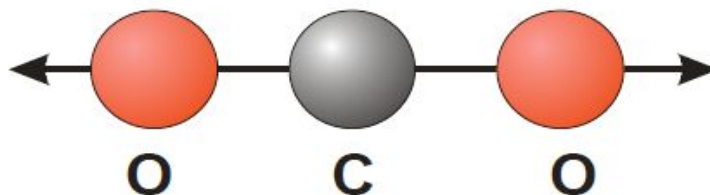
Правило отбора:

В спектре комбинационного рассеяния проявляются колебания, приводящие к **изменению поляризуемости** молекулы.

$$(d\alpha/dQ)_{Q=0} \neq 0$$

$$d\alpha/dQ=0$$

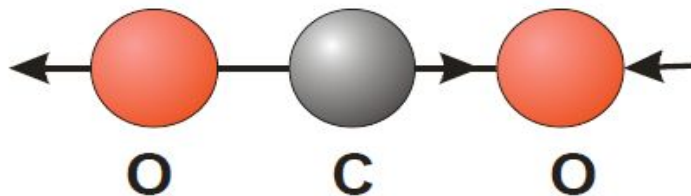
Колебание активно в спектре КР



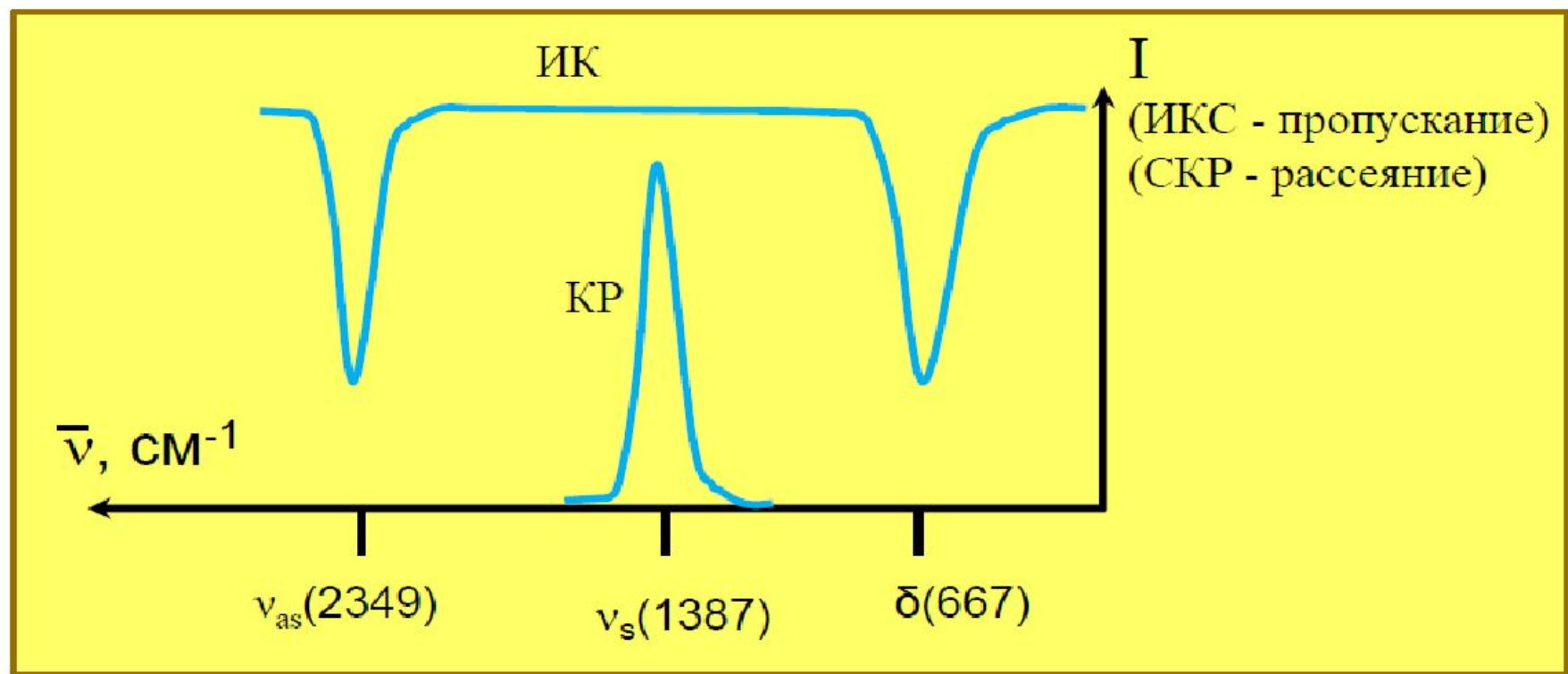
$$\nu_s = 1387 \text{ см}^{-1}$$

$$d\alpha/dQ \neq 0$$

колебание не активно в спектре КР



Колебательный спектр CO_2 (г)



Правило альтернативного запрета: если молекула имеет центр симметрии, то колебания, активные в ИК-спектре, неактивны в КР-спектре, и наоборот

ИК: колебания полярных групп (CO , $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$)

КР: колебания неполярных групп ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$)

КР-спектроскопия. Особенности метода.

- Может использоваться для исследования твердых, жидких и газообразных образцов
- Не требуется пробоподготовка
- Неразрушающий метод анализа
- Не требует вакуумирования
- Быстрый метод, спектр регистрируется достаточно быстро
- Можно работать с водными растворами (в отличие от ИК-спектроскопии) Можно работать в стеклянной посуде
- Можно использовать волоконную оптику для удаленной регистрации спектра
- Можно изучать объекты ~ 1 мкм (микроскопия)

недостатки

- Трудности при работе с малыми концентрациями
- Возможно влияние флуоресценции

Задачи, решаемые колебательной спектроскопией

- идентификация веществ,
- определение отдельных химических связей и групп в молекулах
- исследование внутри- и межмолекулярных взаимодействий, водородных связей
- исследование различных видов изомерии,
- исследование фазовых переходов,
- исследование адсорбирующих молекул и катализаторов,
- обнаружение микропримесей веществ, загрязняющих окружающую среду
- измерение размера наночастиц
- исследование распределения напряжений, дислокаций
- измерение степени структурного беспорядка в различных твердых веществах
- определение энергетических диаграмм молекул и др.

Электронная спектроскопия

Переход между электронными состояниями
(молекулярными орбиталями)

$\Delta E \sim$ неск. эВ ($1 \text{ эВ} \approx 8000 \text{ см}^{-1}$)



Видимый и УФ диапазоны