



Лекция № 12

**Методы оптической
молекулярной
спектроскопии
(часть 1)**

Молекулярные эффекты и их спектральный диапазон



Длина волны (λ)
см

10^{-9}

10^{-7}

10^{-5}

10^{-4}

10^{-3}

10^{-1}

10^2

10^4

гамма лучи

рентген

вакуум. УФ

ближний УФ

видимая обл.

инфракрасная
обл.

микроволны

радиочастоты

Энергия
Ккал/моль

10^6

10^4

10^2

10

1

10^{-2}

10^{-4}

10^{-6}

Молекулярные
эффекты

ионизация

электронные
переходы

молекулярные
колебания

вращательное
движение

спиновые переходы
в ядрах

Физические основы молекулярной спектроскопии

Полная энергия E молекулы может быть представлена как сумма отдельных её составляющих:

$$E = E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вр}} + W_{\text{эл.кол}} + W_{\text{эл.вр}} + W_{\text{кол.вр}}$$

где

$E_{\text{эл}}$ – электронная энергия молекулы;

$E_{\text{кол}}$ – колебательная энергия (периодическое изменение относительного расположения атомов в пространстве);

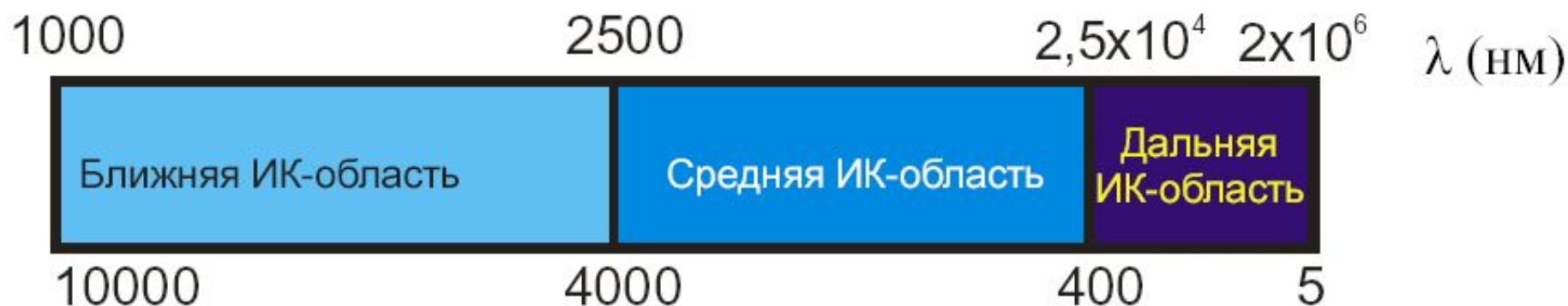
$E_{\text{вр}}$ – вращательная (периодическое изменение ориентации молекулы в пространстве);

$W_{\text{эл.кол}}$ – энергия взаимодействия электронной и колебательной составляющих

$W_{\text{эл.вр}}$ – энергия взаимодействия электронной и вращательной составляющих

$W_{\text{кол.вр}}$ – энергия взаимодействия колебательной и вращательной составляющих

Области электромагнитного излучения (ИК диапазон)



Обертоны
Водородная связь
Составные частоты
основных колебаний

Основные частоты.
«Область отпечатков
пальцев»

Связи М-Х
Вращательные
переходы

Типы колебаний

Диапазон	Длина волны	Волновое число, см ⁻¹	Типы колебаний
Ближняя ИК	0.75-2.5 мкм	13000-4000	Связь Н-другой атом; Обертоны; Составные полосы
Средняя ИК фундаментальная область	2.5-50 мкм	4000-200	Функциональные группы; Скелетные колебания (область «отпечатков пальцев»); Тяжелые атомы или циклы;
	2.5-15 мкм	4000-700	
	7-14 мкм	1400-700	
	15-50 мкм	700-200	
Дальняя ИК	50-1000 мкм	200-10	
		Менее 100	Вращательные изменения

Оптические методы.

- 1. Рефрактометрия.**
- 2. Спектрометрия диффузного отражения.**
- 3. Нефелометрия и турбидиметрия.**
- 4. Спектрофотометрия в ИК-области.**
Принцип метода. ИК-спектр.
- 5. Особенности ИК-спектрофотометров.**
Применение в анализе.

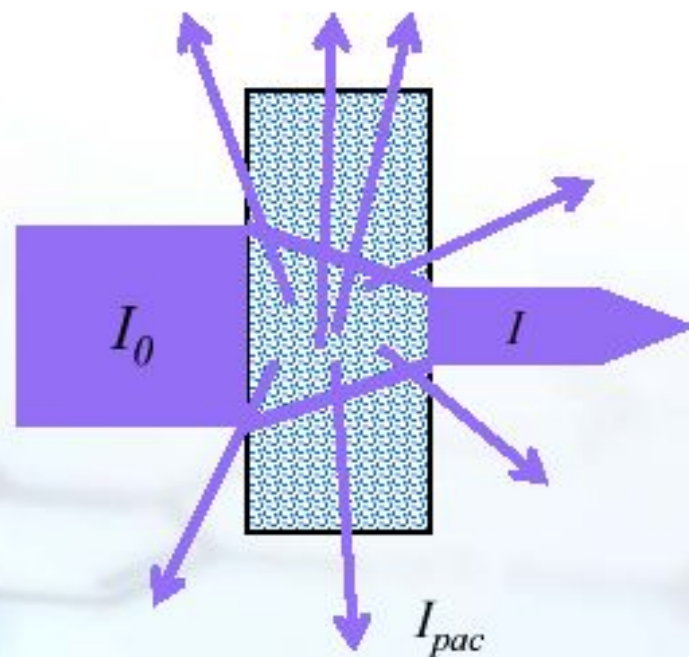
Спектрофотометрия суспензий: рассеяние видимого света

Рассеяние – изменение направления распространения падающего света. Зависит от λ , размера и формы рассеивающих частиц.

Релеевское рассеяние – диаметр частиц **меньше λ** ; $I_{рас} \sim \lambda^{-4}$;

Рассеяние Тиндаля - диаметр частиц **больше λ** ;

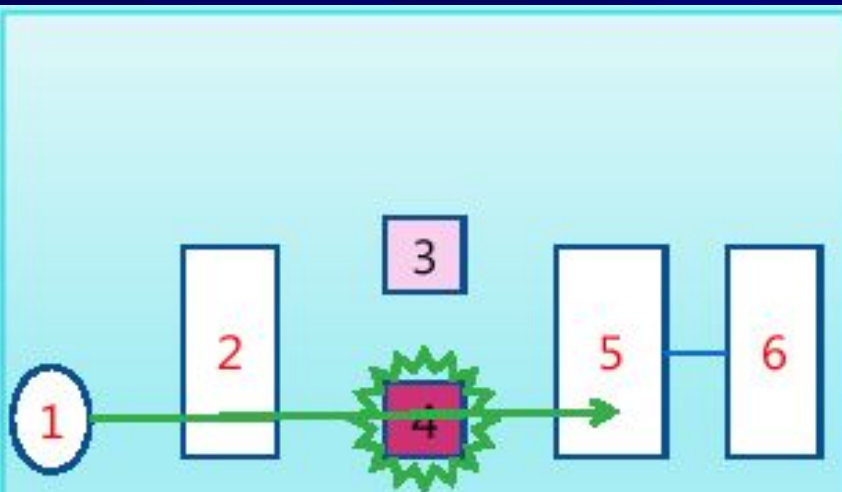
Частицы микронных размеров – коллоидные.



С ростом числа рассеивающих частиц I/I_0 уменьшается, $I_{рас}/I_0$ увеличивается.

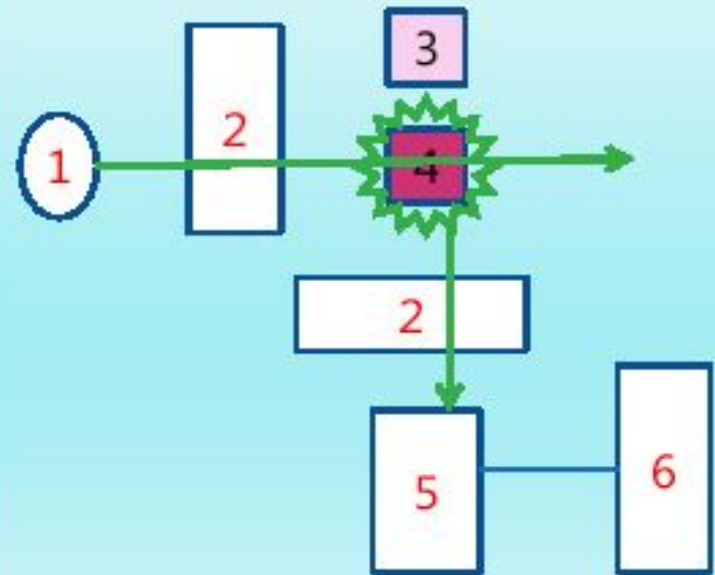
Нефелометрия и турбидиметрия

ТУРБИДИМЕТРИЯ



Измеряется T или A

НЕФЕЛОМЕТРИЯ



Измеряется интенсивность
рассеянного света $I_{рас}$

ТУРБИДИМЕТРИЯ

Мутность – аналог поглощения

$$S = \lg I_0/I = k b N$$

N – число рассеивающих частиц в единице объема;

k – коэффициент мутности;

b – длина пути.

Максимальная чувствительность – голубой или ближний УФ свет.

НЕФЕЛОМЕТРИЯ

Интенсивность рассеянного света

$$I_{pac} = k_\alpha I_0 C;$$

k_α - коэффициент пропорциональности для угла наблюдения α .

Приборы для спектрофотометрии – и для турбидиметрии

ФОТОКОЛОРИМЕТР КФК-3



СПЕКТРОФОТОМЕТР СФ-56



Рефрактометрия

АС – **показатель преломления n** (отношение скоростей света в контактирующих средах);

Показатель преломления света **D-линии** спектра Na ($\lambda=589$ нм) при 20 °С:

$$n_D^{20}$$

Диапазон значений: 1.3-1.7

Стандартное отклонение s_n 10^{-4} - 10^{-7}

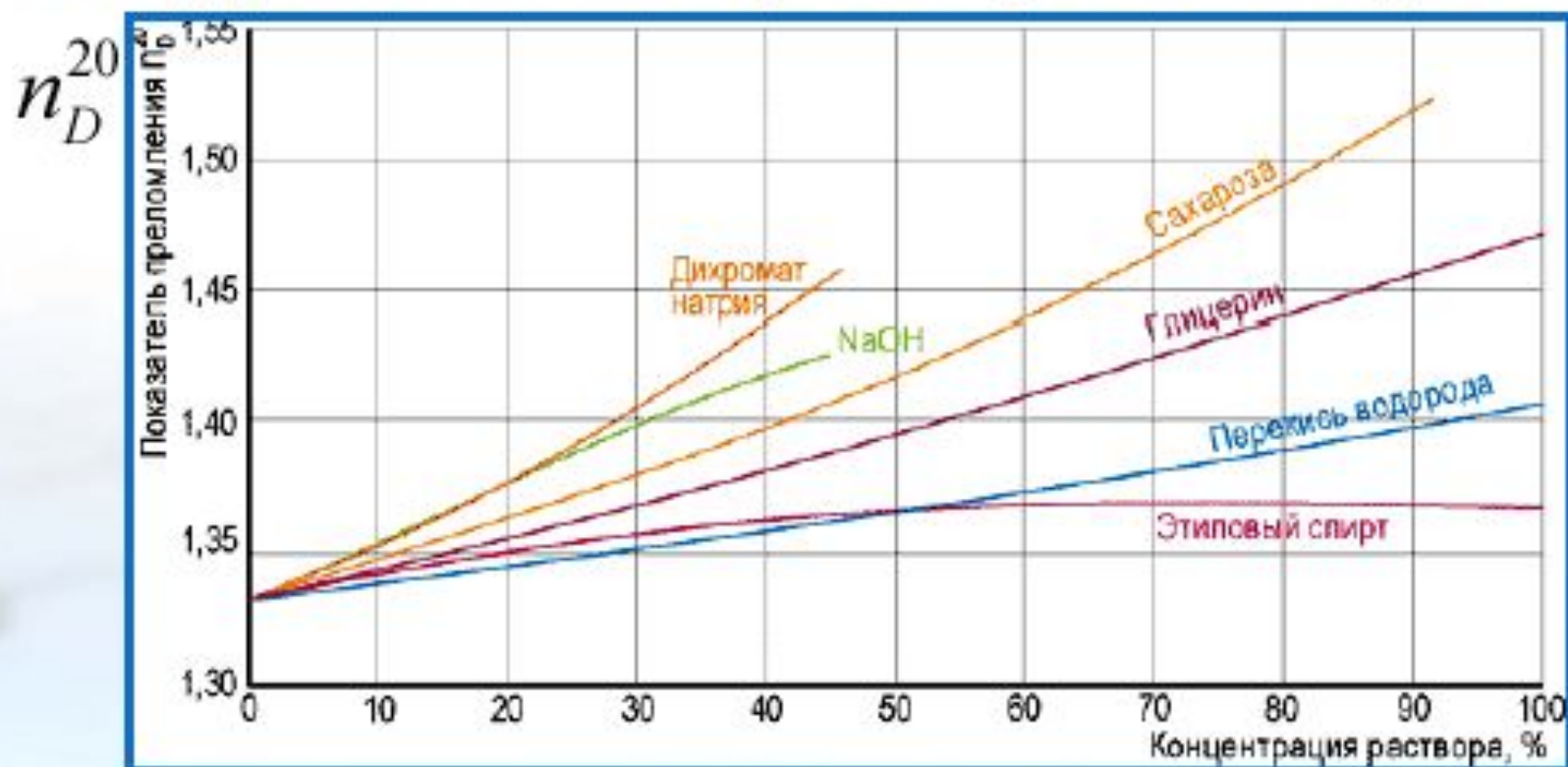
Для жидких и твердых сред:

$$n = \frac{\text{скорость света в среде}}{\text{скорость света в воздухе}}$$

Для газов:

$$n = \frac{\text{скорость света в среде}}{\text{скорость света в вакууме}}$$

Рефрактометрия растворов



Области применения:

- Определение концентрации растворов инд. веществ (этанол,сахароза);
- Контроль технологических процессов, чистоты веществ;
- Детекция в ВЭЖХ

Рефрактометры

Ручной рефрактометр для виноделия

Диапазон определений

Алкоголь: 0 — 25%

Сахар (Brix) : 0 — 40%

Цена деления:

Алкоголь: 0,2%

Сахар (Brix): 0.2%

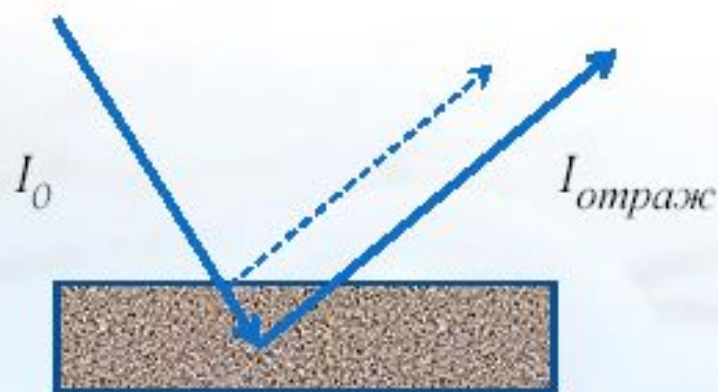
Прецизионность:

Алкоголь: $\pm 0.2\%$

Сахар: $\pm 0.2\%$



Спектроскопия диффузного отражения



Слой окрашенного порошка,
частицы диаметром мкм.

«Бесконечно толстый» -
несколько мм.

Диффузное
отражение

$$R = \frac{I_{\text{отраж}}}{I_0}$$

Функция Кубелки-Мунка:

$$F = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{\beta}{s}$$

β -коэффициент поглощения;
 s - коэффициент рассеяния;

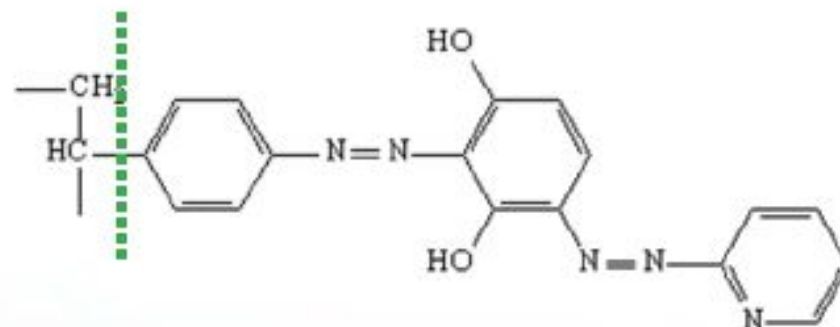
$$\beta = 2.303\epsilon c; \quad F = \frac{2.303\epsilon c}{s}$$

Спектроскопия диффузного отражения

Привитые (твердофазные) реагенты-сорбент + фотометрический реагент.

Извлечение и концентрирование аналита.

Тестовый анализ и количественное определение.



Пиридилазорезорцин на полистироле - Определение Be, Cu, Hf, Mo, Nb, PЗЭ, V, U



Инфракрасная (ИК) - спектроскопия



**1800 г. – У. Гершель
открыл инфракрасное
излучение**

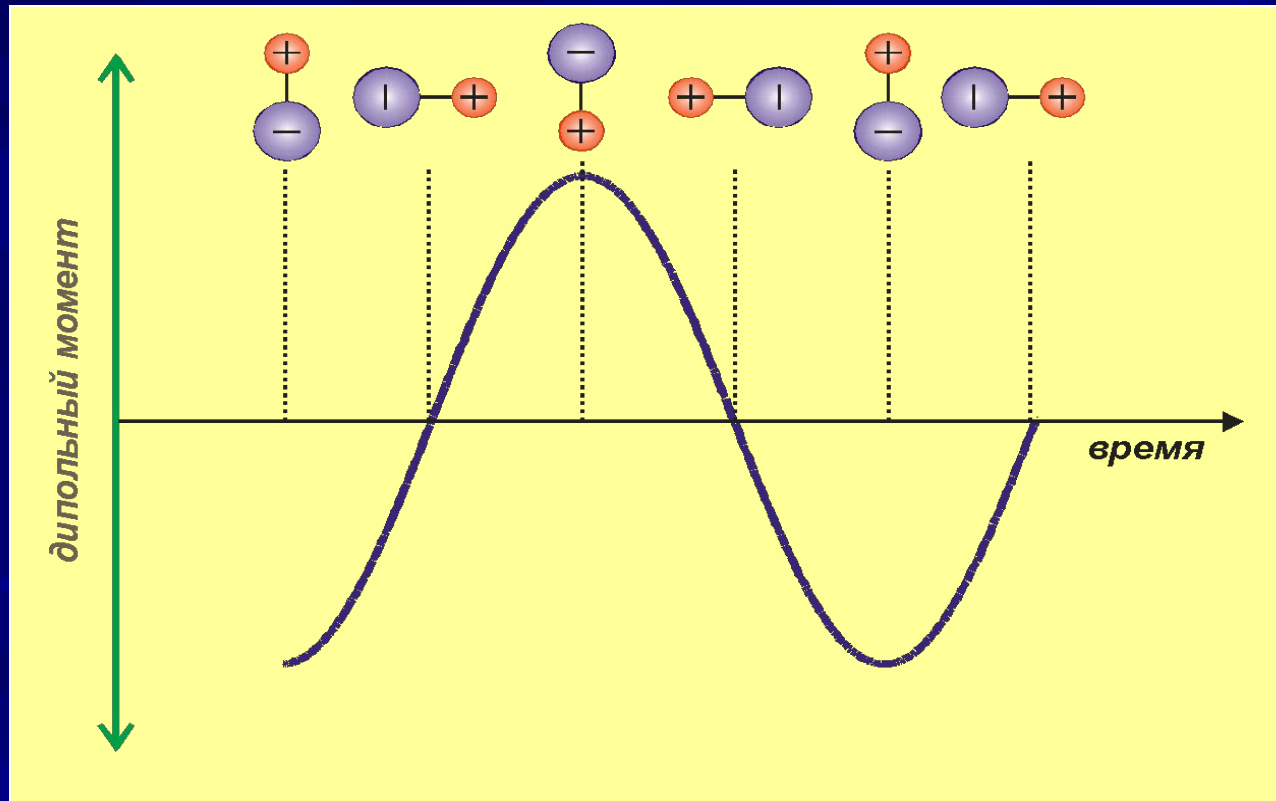
Уильям Гершель
15.11.1738 – 25.09.1822

ИК-диапазон

- Ниже красного: видимая область
- Длины волн обычно 2500 -25000 нм
- Наиболее принятой единицей является волновое число (cm^{-1}), для соответствующих длин волн (4000-400 cm^{-1})
- Волновое число пропорционально частоте и энергии

Вращательная спектроскопия

Вращательная спектроскопия изучает процессы периодического изменения ориентации дипольных моментов молекулы. Этим методом можно исследовать лишь молекулы, обладающие постоянным дипольным моментом, например HCl . неполярные молекулы такие, как H_2 , методов вращательной спектроскопии исследовать нельзя.



Вращение молекулы, обладающей постоянным дипольным моментом

Основные выражения для энергии вращательного движения

Кинетическая энергия вращательного движения :

а) $E = \frac{1}{2} I_{xx} \cdot \omega_x^2$ - где I момент инерции

б) $E = \frac{1}{2} I_{xx} \cdot \omega_x^2 + \frac{1}{2} I_{yy} \cdot \omega_y^2 + \frac{1}{2} I_{zz} \cdot \omega_z^2$ полная энергия

Угловой момент относительно оси вращения:

$$J_x = I_{xx} \cdot \omega$$

Следовательно выражение для энергии через угловой момент

$$E = \frac{J_x^2}{2 \cdot I_{xx}} \quad E = \frac{J_x^2}{2 \cdot I_{xx}} + \frac{J_y^2}{2 \cdot I_{yy}} + \frac{J_z^2}{2 \cdot I_{zz}}$$

Модель жесткого волчка

Для описания вращательных переходов рассмотрим наиболее простую модель жесткого волчка.

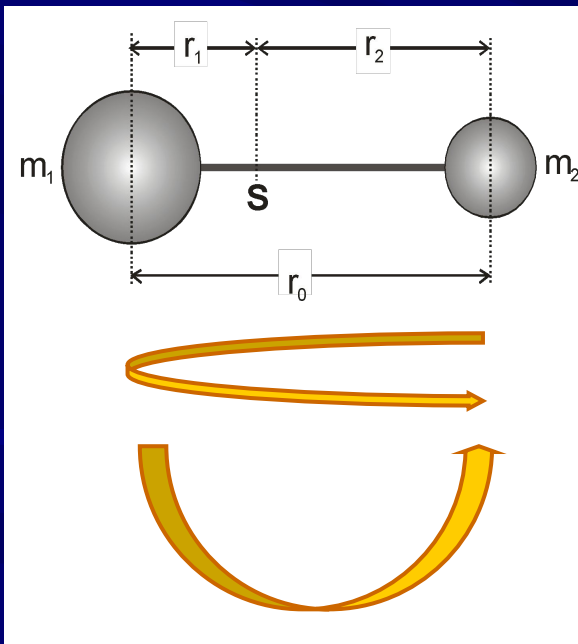


m_1 – масса атома 1;
 m_2 – масса атома 2;
 R_0 – расстояние между центрами масс атомов;
 S – центр масс молекулы;
 r_1 – расстояние от центра атома 1 до центра масс молекулы;
 r_2 – расстояние от центра атома 2 до центра масс молекулы;

Момент инерции такой молекулы:

$$I = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} r_0^2 = \mu \cdot r_0^2$$

где μ – приведенная масса



Возможные значения энергии вращательных состояний связаны с моментом инерции и вращательным квантовым числом J :

$$E_{\text{вр}} = \frac{h^2}{8 \cdot \pi^2 \cdot I} \cdot J \cdot (J + 1)$$

Для вращательных переходов существует правило отбора: $\Delta J = \pm 1$

Модель жесткого волчка

(продолжение)

Вращательную энергию можно охарактеризовать при помощи вращательного термина $F(J)$ – имеющего размерность см^{-1} .

$$F(J) = \frac{E_{\text{вр}}}{h \cdot c} = \frac{h}{8 \cdot \pi^2 \cdot c \cdot I} J \cdot (J+1) = B \cdot J \cdot (J+1)$$

$$B = \frac{27,986 \cdot 10^{-47}}{I} [\text{см}^{-1}]$$

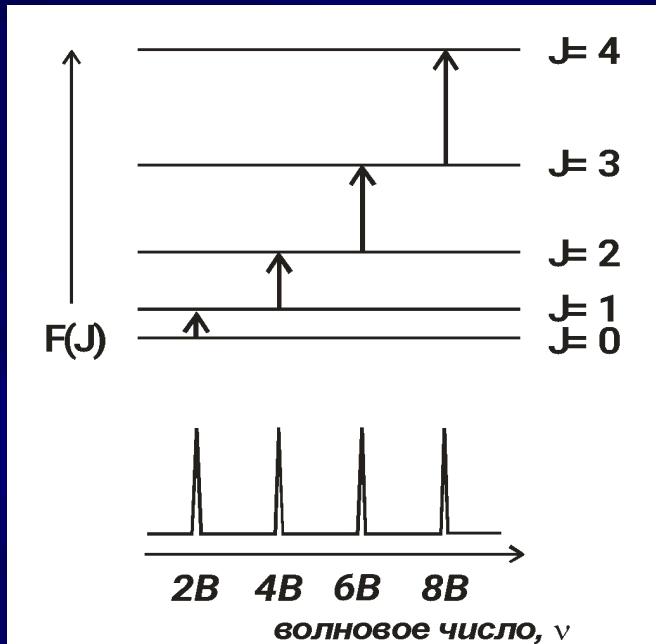
B – вращательная постоянная

Вращательные постоянные
некоторых молекул

Молекула	B (см^{-1})
HF	20,91
HCl	10,594
HBr	8,474
CO	4,23

Модель жесткого волчка

(продолжение)



← Спектр
вращательных
термов

← Вращательный
спектр

Однако экспериментальные спектры значительно отличаются от теоретических, рассчитанных по модели жесткого волчка. Причины следующие:

- модель жесткого волчка несовершенна
- экспериментально наблюдаемые интенсивности спектральных линий проходят через максимум из-за различия в заселенностях уровней и их статистических весов
- при исследовании молекул, состоящих из смеси изотопов (^{35}C и ^{37}Cl) наблюдается расщепление спектральных линий

Колебательная спектроскопия

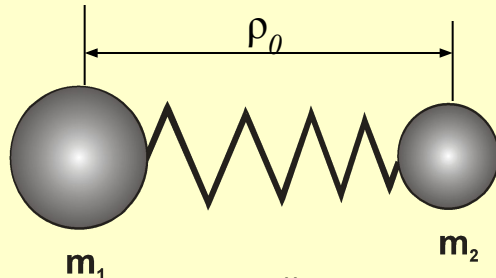
Основная задача колебательной спектроскопии состоит в установлении связи между наблюдаемыми характеристическими спектрами молекулы, её строением и силами, действующими между атомами.

Для описания колебательных спектров молекул в ИК области используют хорошо развитые представления о нормальных колебаниях атомов (ядер) в молекуле, их симметрии и правилах отбора, определяющих возможность или невозможность того или иного квантового колебательного перехода в молекуле.

Наиболее просто описываются колебания в двухатомной молекуле на основе классического представления колебаний.

Задача о колебании двухатомной молекулы решается с помощью одномерного уравнения Шредингера для волной функции $\psi_{\text{кол}}(\rho)$.

Энергия двухатомной молекулы (модель гармонического осциллятора)



Согласно классической механике ЛГО совершает гармонические колебания с частотой:

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\kappa}{M}}$$

где M – масса осциллятора (в случае двухатомной молекулы приведенная масса ядер).

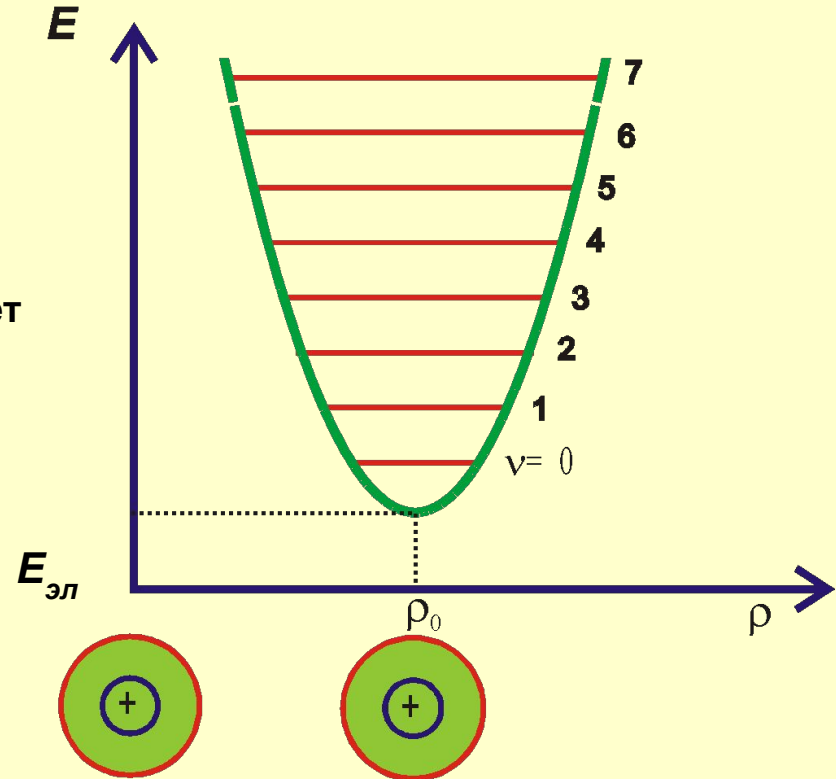
$$M = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

В квантовой механике задача о ЛГО решается точно. Уровни энергии определяются выражением

$$E_v = h \cdot \nu_{\text{кол}} \cdot \left(v + \frac{1}{2}\right)$$

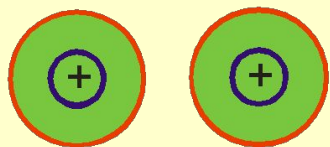
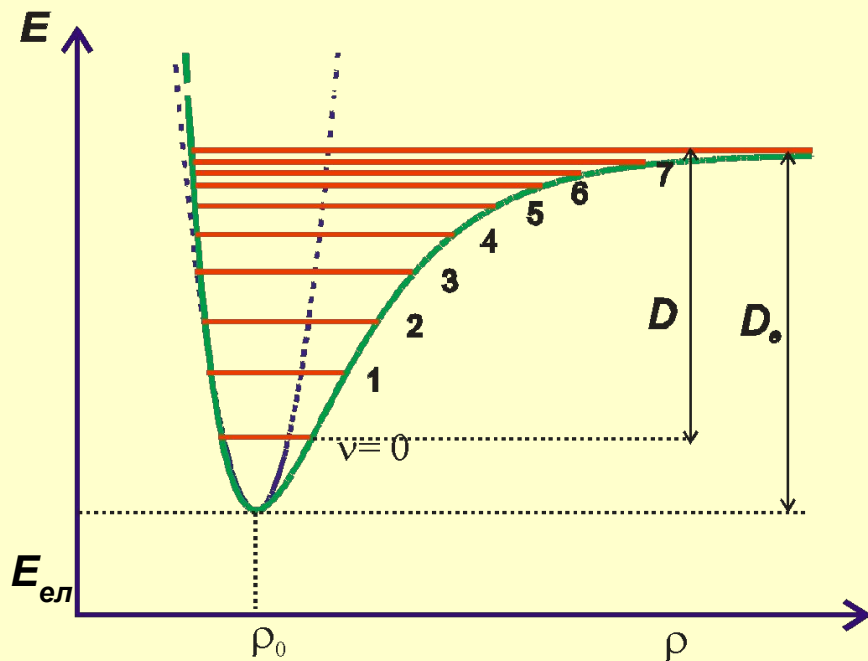
где v – колебательное квантовое число ($v=0,1,2,3,\dots$).

При $v=0$ – основное состояние $E_v = \frac{1}{2} h \cdot \nu_{\text{кол}}$



Энергия двухатомной молекулы

(модель ангармонического осциллятора)



Обычно: $E_{эл} = 1-10$ эВ;
 $E_{кол} = 10^{-2}-10^{-1}$ эВ;
 $E_{вр} = 10^{-5}-10^{-3}$ эВ

$v=0 \rightarrow v=1$ осно. колебание
 $v=0 \rightarrow v=2$ 1-й обертона
 $v=0 \rightarrow v=3$ 2-й обертона

$E_{эл}$ – электронная энергия молекул (кинетическая энергия электронов, сумма потенциальных энергий взаимодействия электронов с ядрами и между собой, а также и энергия взаимодействия ядер между собой); ρ_e – равновесное межъядерное расстояние;
 D_e – глубина потенциальной ямы;
 D – энергия диссоциации молекулы.

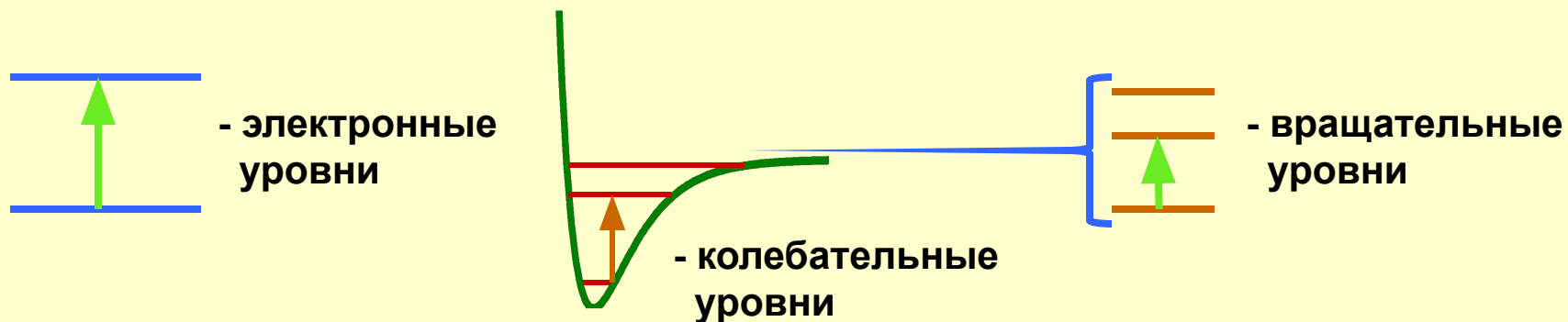
Для коррекции ангармоничности Морзе ввел в уравнение колебательной энергии дополнительные эмпирические члены более высокой степени:

$$E = h \cdot \nu \cdot \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \frac{h^2 \cdot \nu^2}{4D} \cdot \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2$$

Из этого уравнения вытекают следующие условия:

1. Расстояние между уровнями энергии не одинаковы
2. Правило отбора $\Delta v = \pm 1$ уже не действуют, разрешены все переходы, но интенсивность их резко убывает

Виды молекулярной спектроскопии



Электронная спектроскопия
Колебательная спектроскопия (ИКС, СКР)
Микроволновая (вращательная) спектроскопия

$$E_{\text{эл}}(n, n+1) \sim 0,1 - 10^4 \text{ эВ} = 10 - 10^6 \text{ кДж/моль}$$

$$E_{\text{кол}}(v, v+1) \sim 10^{-3} - 10^{-1} \text{ эВ} = 0,1 - 10 \text{ кДж/моль}$$

$$E_{\text{вр}}(j, j+1) \sim 10^{-5} - 10^{-3} \text{ эВ} = 10^{-3} - 0,1 \text{ кДж/моль}$$

$$\frac{N_{i+1}}{N_i} = e^{\left(-\frac{\Delta E_{i,j+1}}{kT}\right)}$$

Виды колебаний в молекуле

Колебательный спектр в многоатомной молекуле определяется независимыми колебаниями атомов в молекуле, называемых *нормальными* колебаниями. При таких колебаниях центр масс многоатомной молекулы не смещается.

Молекула, состоящая из N имеет всего $3N$ степеней свободы. Эти степени свободы распределяются между видами движения по-разному в зависимости от того является молекула линейной или нет.

Для всех молекул существует по 3 поступательных степени свободы, число вращательных степеней свободы для нелинейных молекул равно 3, а для линейных – 2. Таким образом, на долю колебательных степеней свободы приходится:

$(3N - 5)$ - степеней свободы для линейных молекул

$(3N - 6)$ - степеней свободы для нелинейных молекул

Колебания многоатомных молекул

С точки зрения формы колебаний различают :

- *валентные колебания* (обозначаемые как ν), которые происходят в направлении химических связей и при которых изменяются межатомные расстояния;
- *деформационные колебания* (δ), при которых изменяются валентные углы, а межатомные расстояния остаются постоянными.

Все колебания подразделяются на *симметричные* (синфазные) и *антисимметричные* (антифазные).

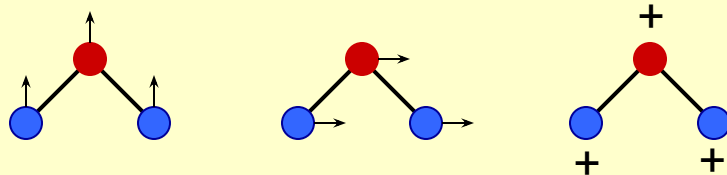
Существует классификация нормальных колебаний и по типу симметрии.

Возможные движения трехатомной молекулы

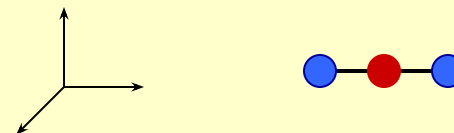
H_2O нелинейная (3N-6)

CO_2 - линейная (3N-5)

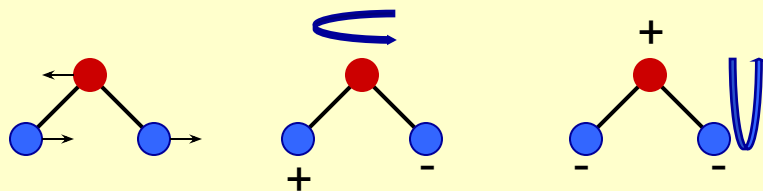
3 возможности поступательного движения



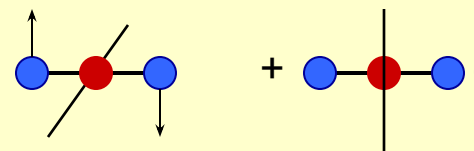
3 возможности поступательного движения



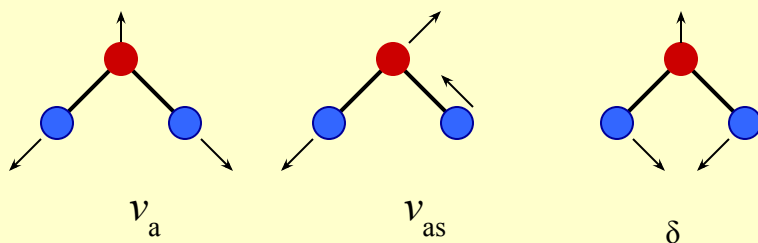
3 возможности вращательного движения



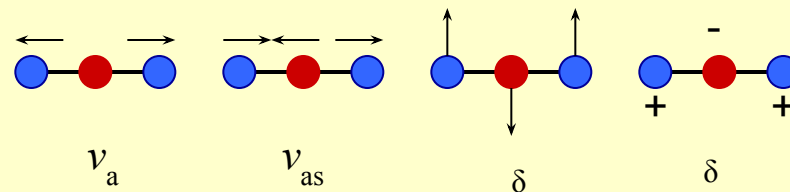
2 возможности вращательного движения



3 возможности колебательного движения

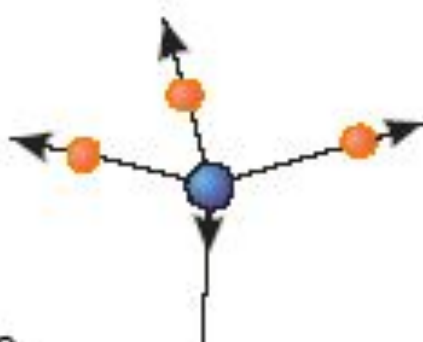


4 возможности колебательного движения

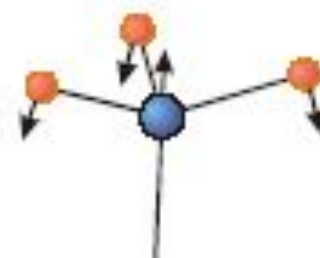
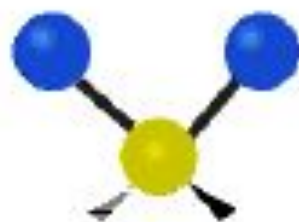


Типы колебаний

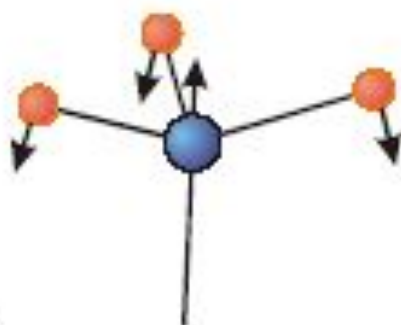
Валентное
симметричное
($\nu(s)$)



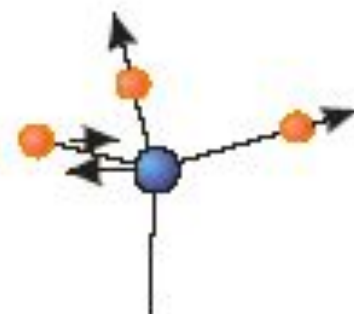
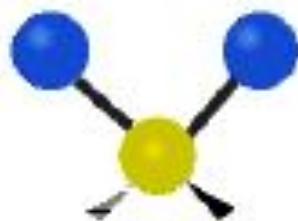
Деформационное
симметричное
($\delta(s)$)



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



Деформационное
антисимметричное
($\delta(as)$)



Колебательно-вращательные спектры

В соответствии с приближением Борна-Оппенгеймера энергетические термы колебательных и вращательных состояний суммируются, давая общий колебательно-вращательный терм:

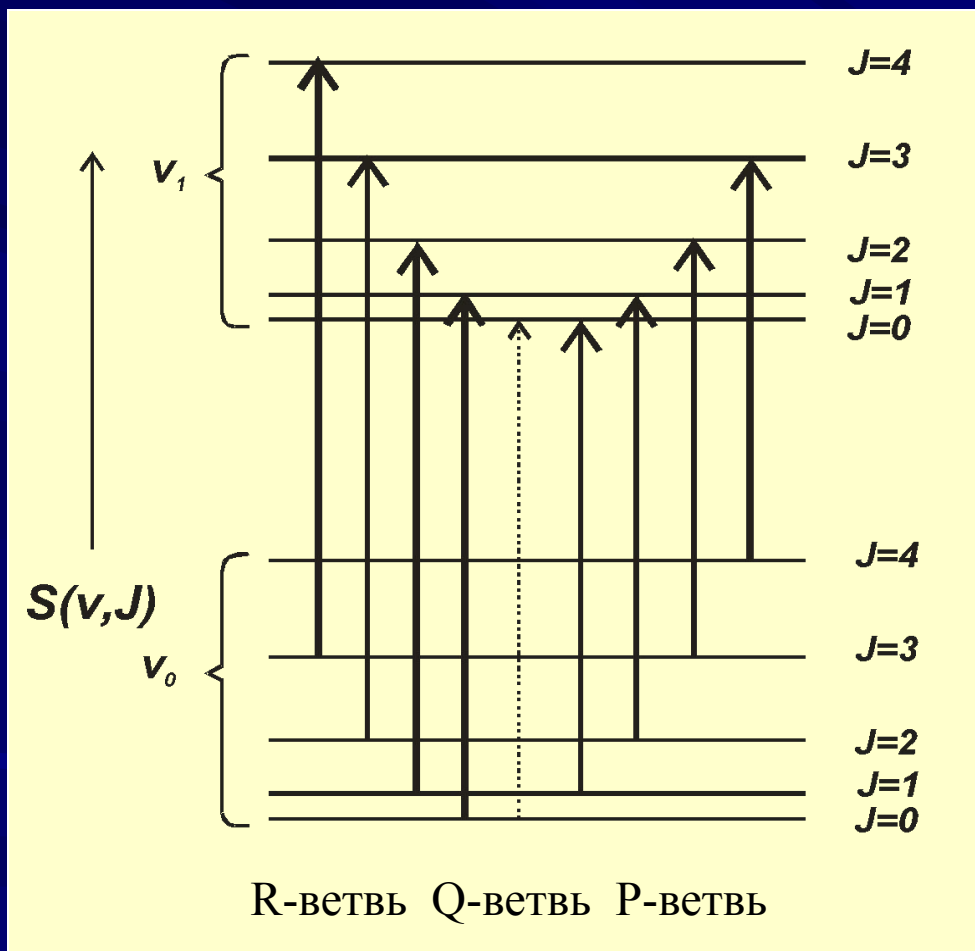
$$S(\nu, J) = G(\nu) + F(J)$$

Это простое приближение, справедливой лишь для модели жесткого волчка и гармонического осциллятора.

В этом приближении подставляя значения соответствующих термов, выраженных через соответствующие квантовые числа (вращательное J и колебательное ν) получим:

$$S(\nu, J) = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \cdot \nu_{\text{кол}} + B \cdot J(J + 1)$$

Схема колебательно-вращательных термов двухатомной молекулы



Колебательно-вращательные спектры состоят из P-, Q- и R-серий (ветвей). Для линий входящих в эти серии, справедливы следующие правила отбора:

P-ветвь: $\Delta v = \pm 1, \Delta J = -1$

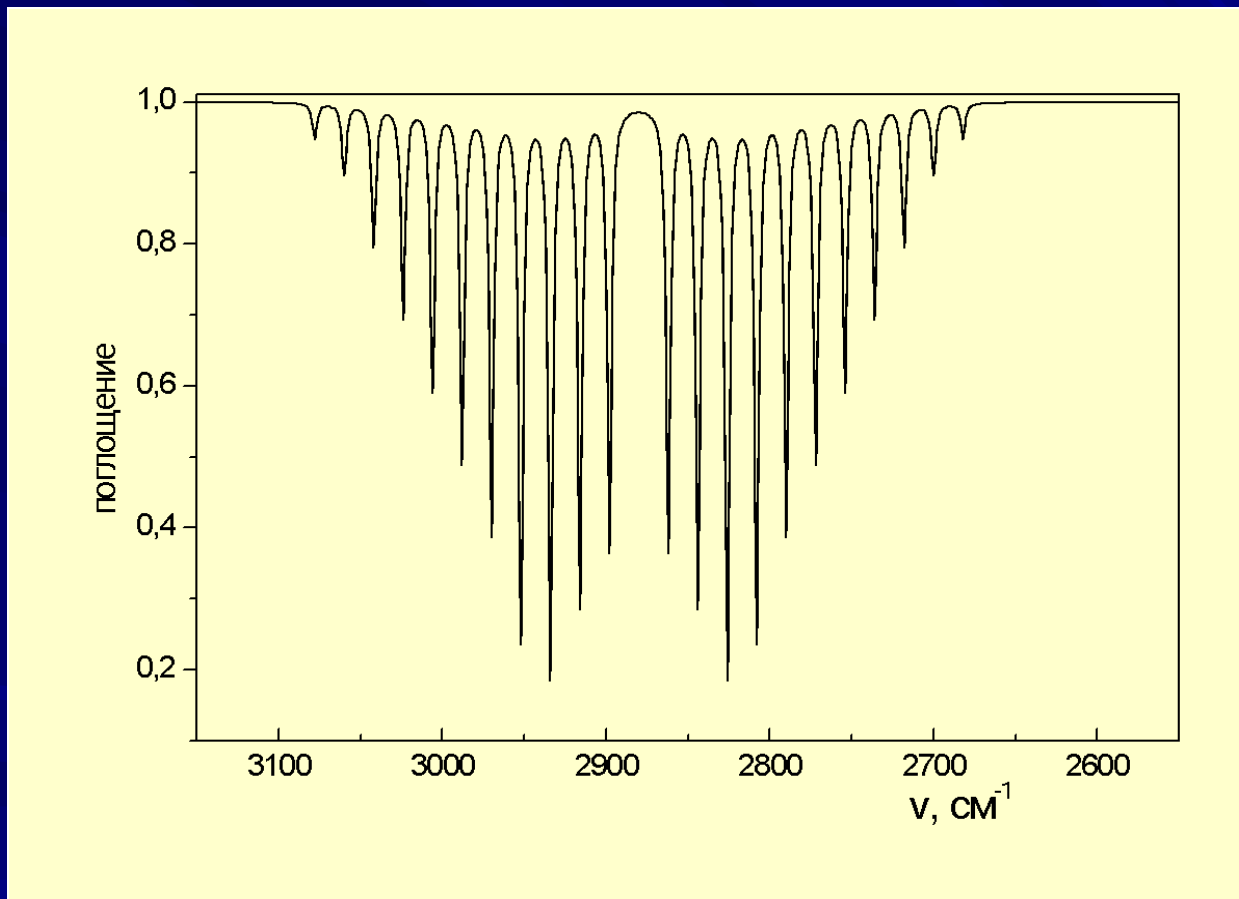
Q-ветвь: $\Delta v = \pm 1, \Delta J = 0$

R-ветвь: $\Delta v = \pm 1, \Delta J = +1$

Колебательно-вращательный спектр газообразного хлористого водорода (HCl)

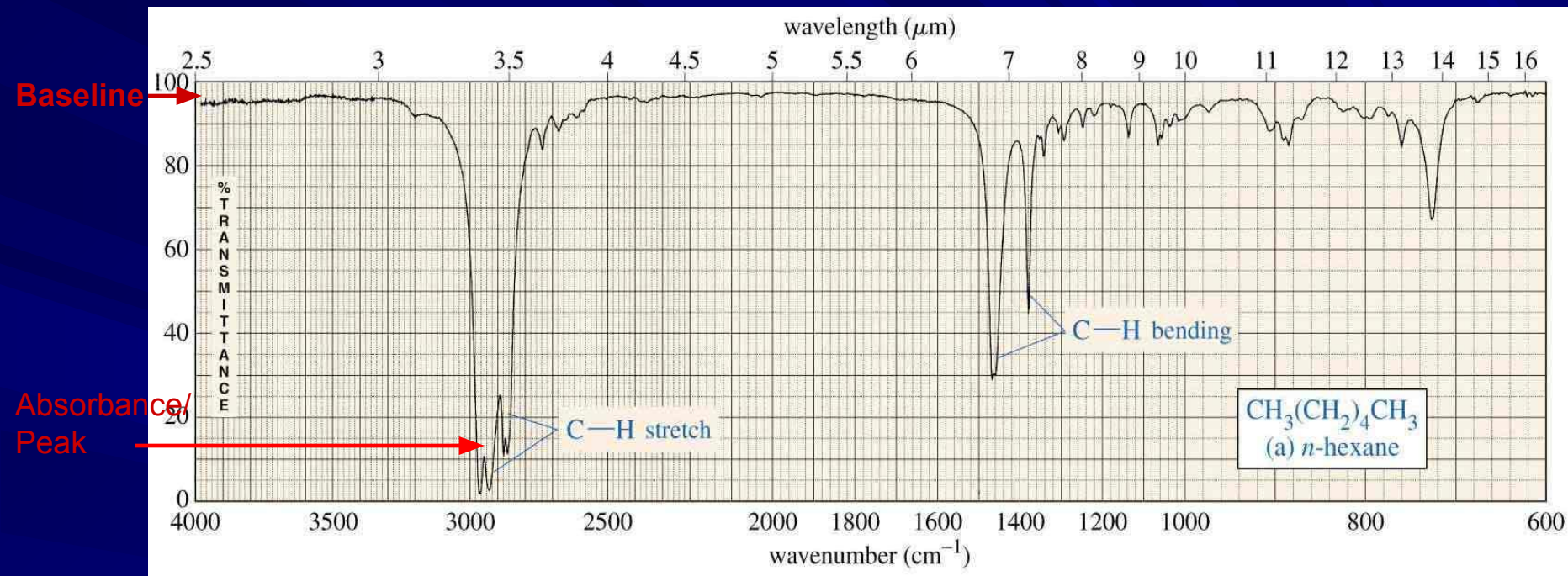
Волновое число произвольной линии равно:

$$\bar{\nu} = G(\nu + 1) - G(\nu) \pm [F(J + 1) - F(J)]$$



Число линий для молекулы HCl удваивается из-за наличия изотопов ³⁵Cl и ³⁷Cl.

ИК спектр

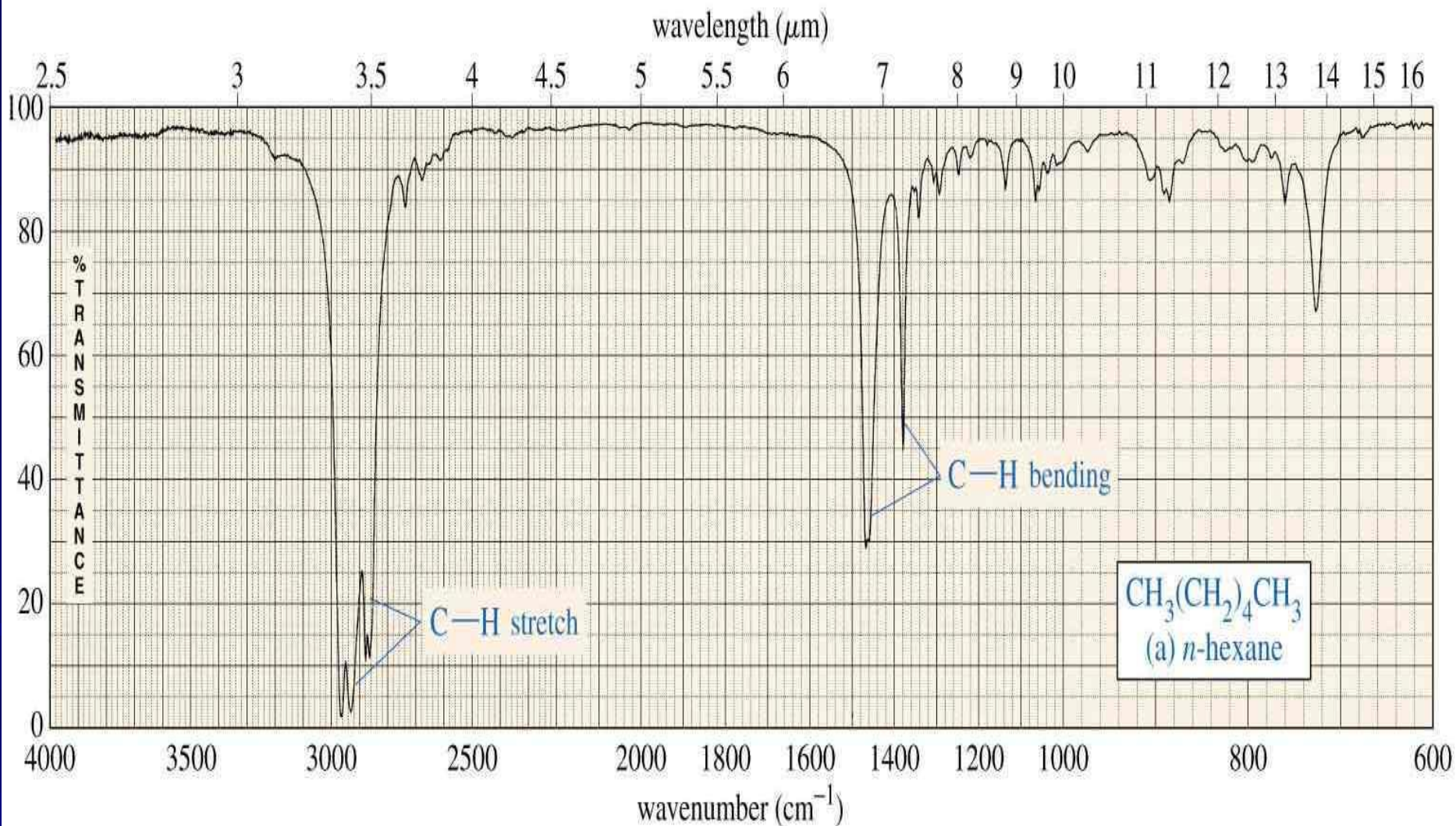


- Не существует двух молекул, которые дают одинаковые спектр (исключение энантиомеры)
- Валентные колебания: $1600\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$
- Сложные колебания: $400\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$, так называемая “fingerprint region”

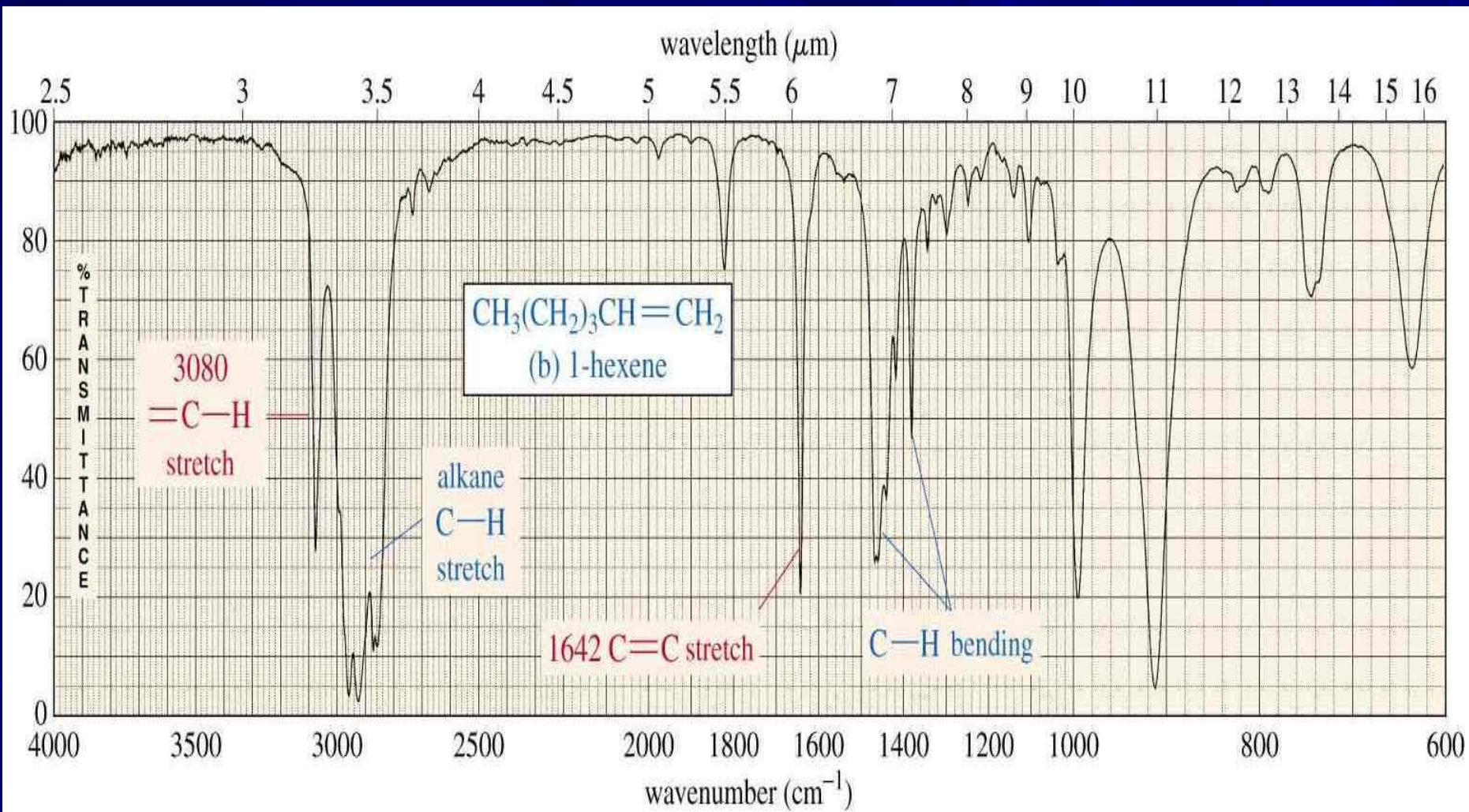
Характеристические полосы колебаний некоторых групп

Группа (тип колебаний)	Волновое число, см ⁻¹
O–H (валентные)	3350–3250
N–H (валентные)	3460–3280
C–H (валентные)	2980–2850
C ≡ C (валентные)	2300–2100
C=O (валентные)	1870–1650
C=N (валентные)	1620–1560
C=C (валентные)	1645–1615
N–H (деформационные)	1650–1590
C–H (деформационные)	1470–1360
O–H (деформационные)	1440–1260

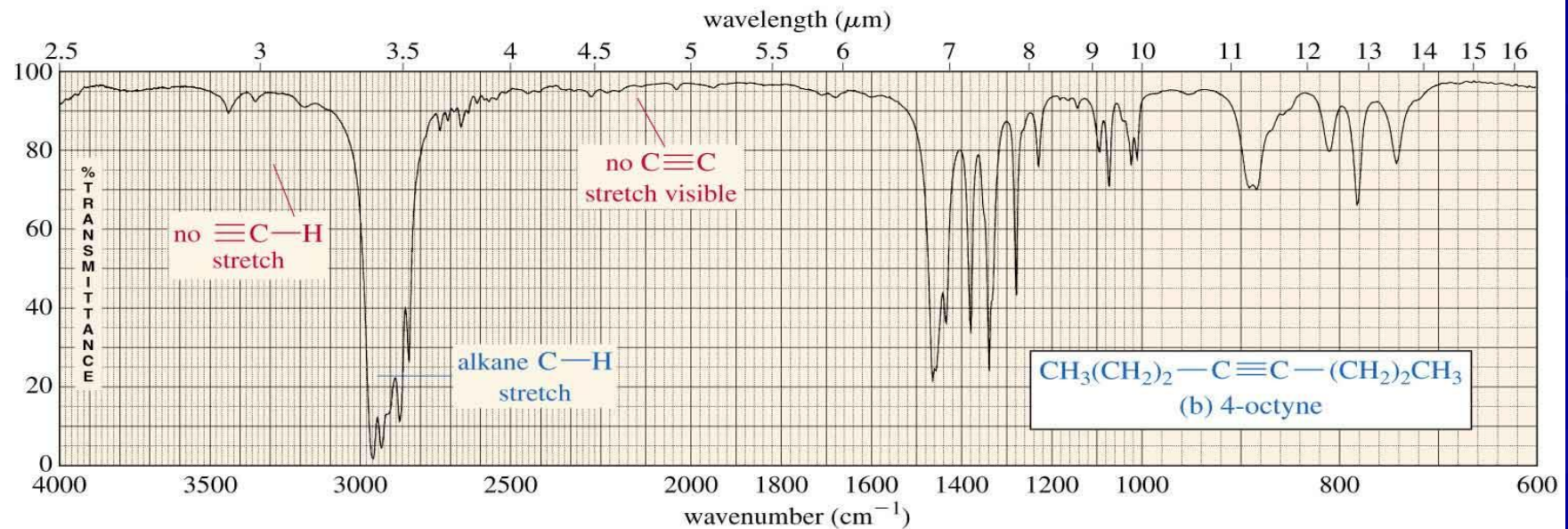
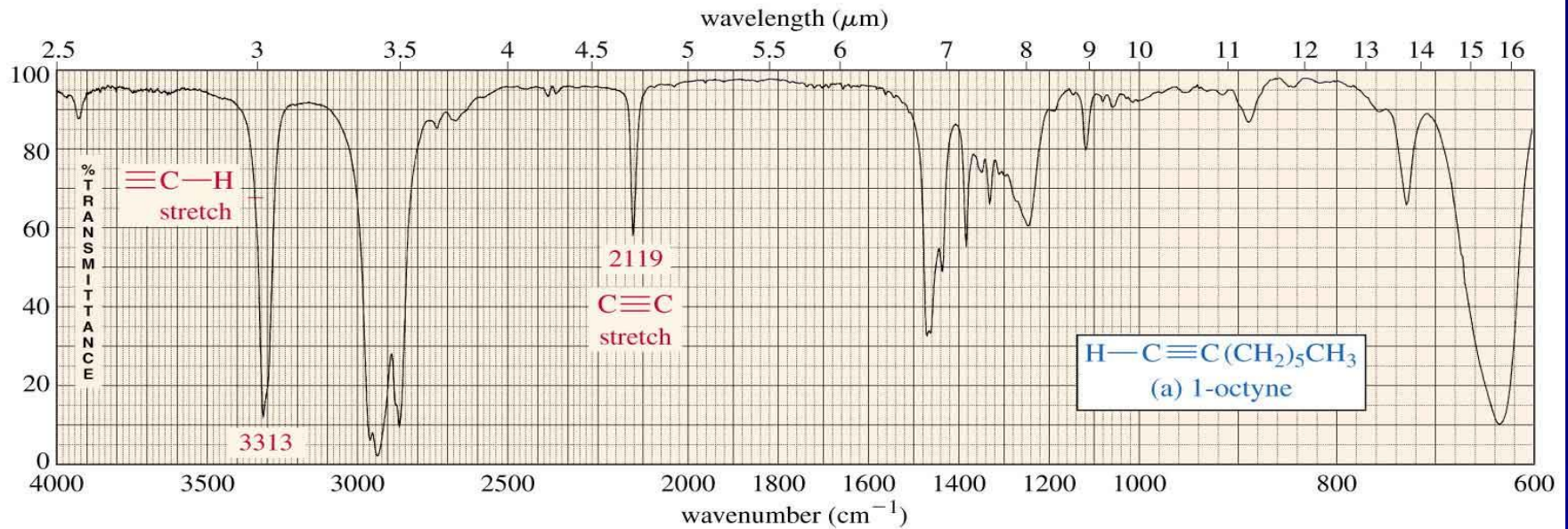
ИК-спектр Алканов



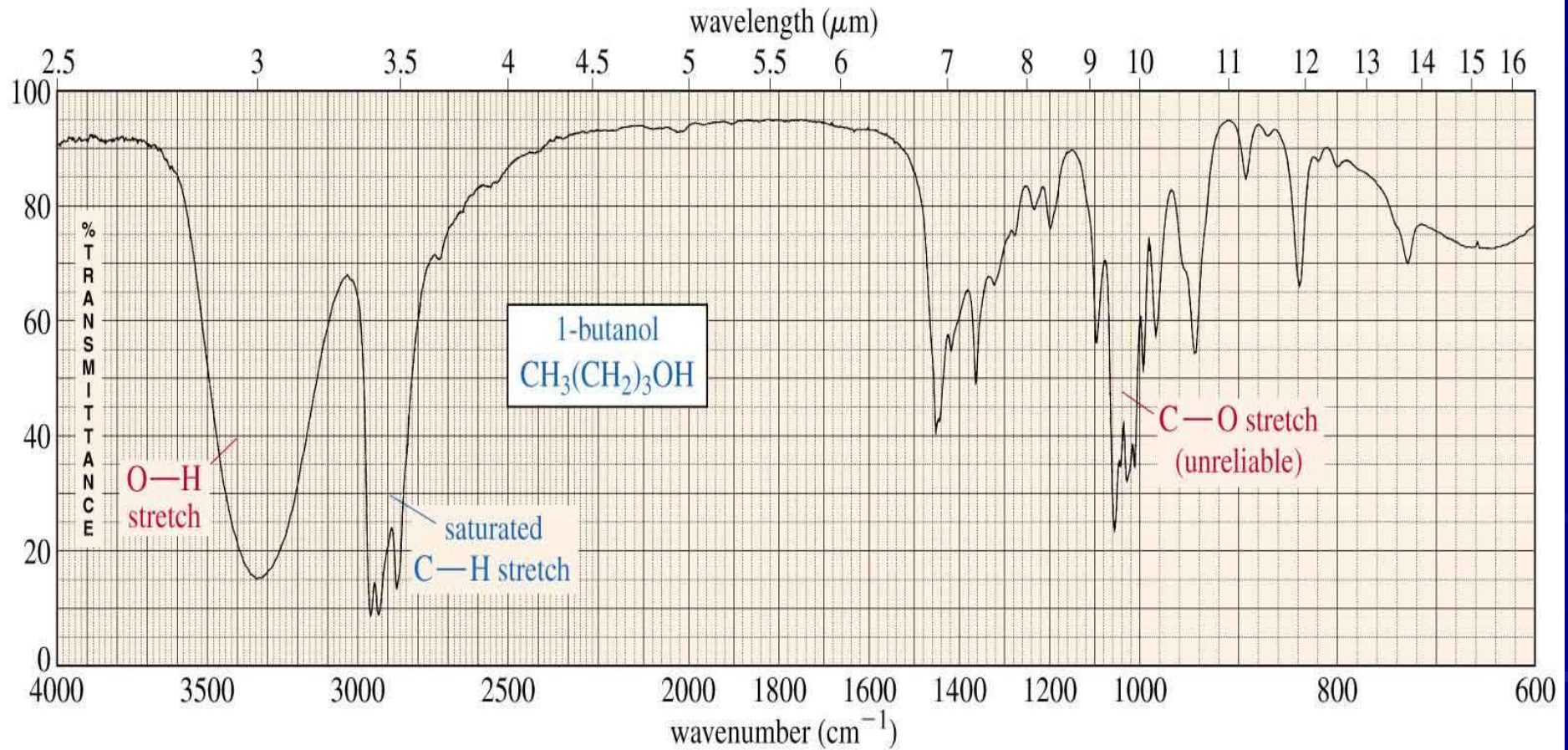
ИК-спектр Алкенов



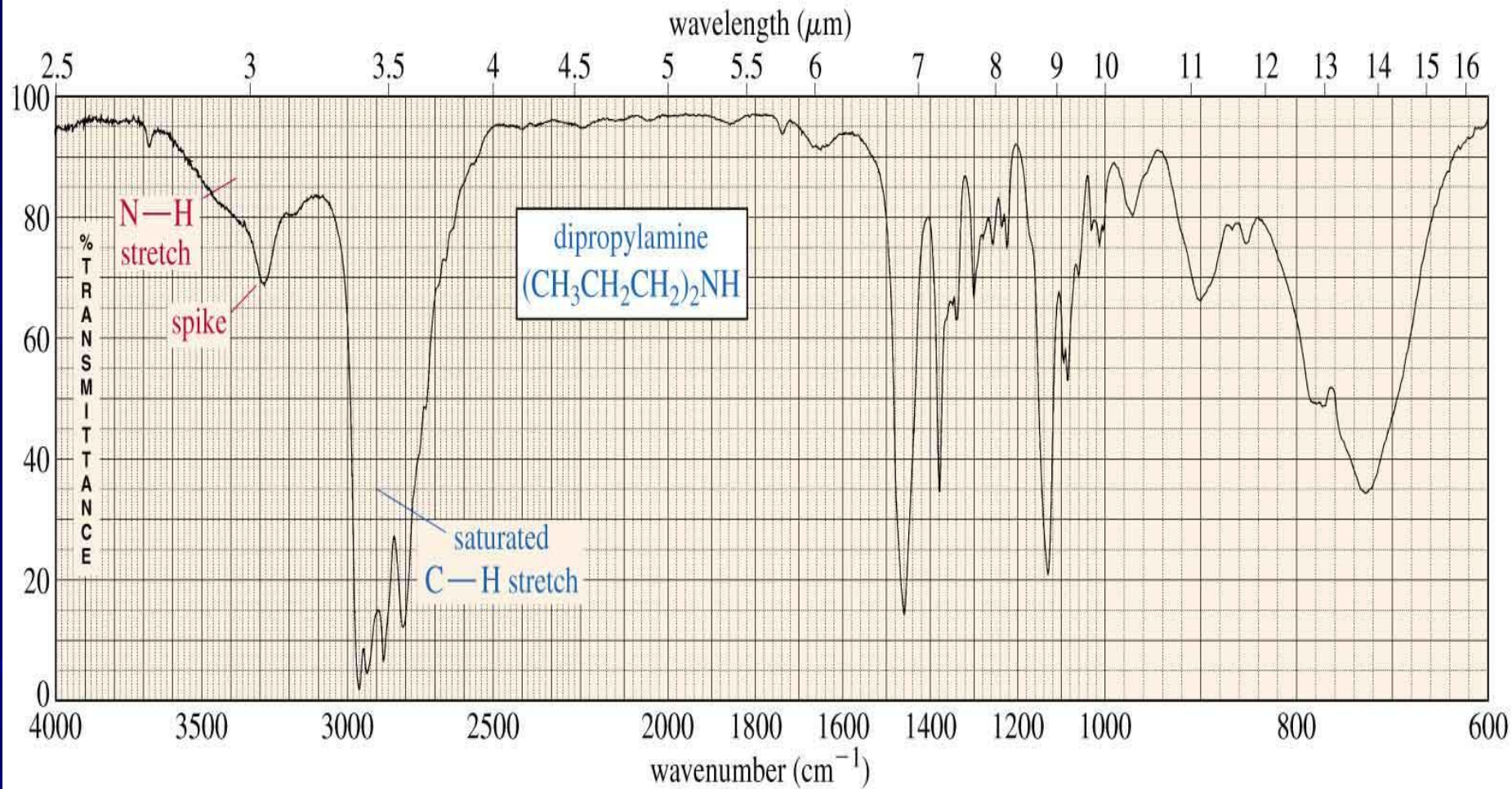
ИК-спектр Алкинов



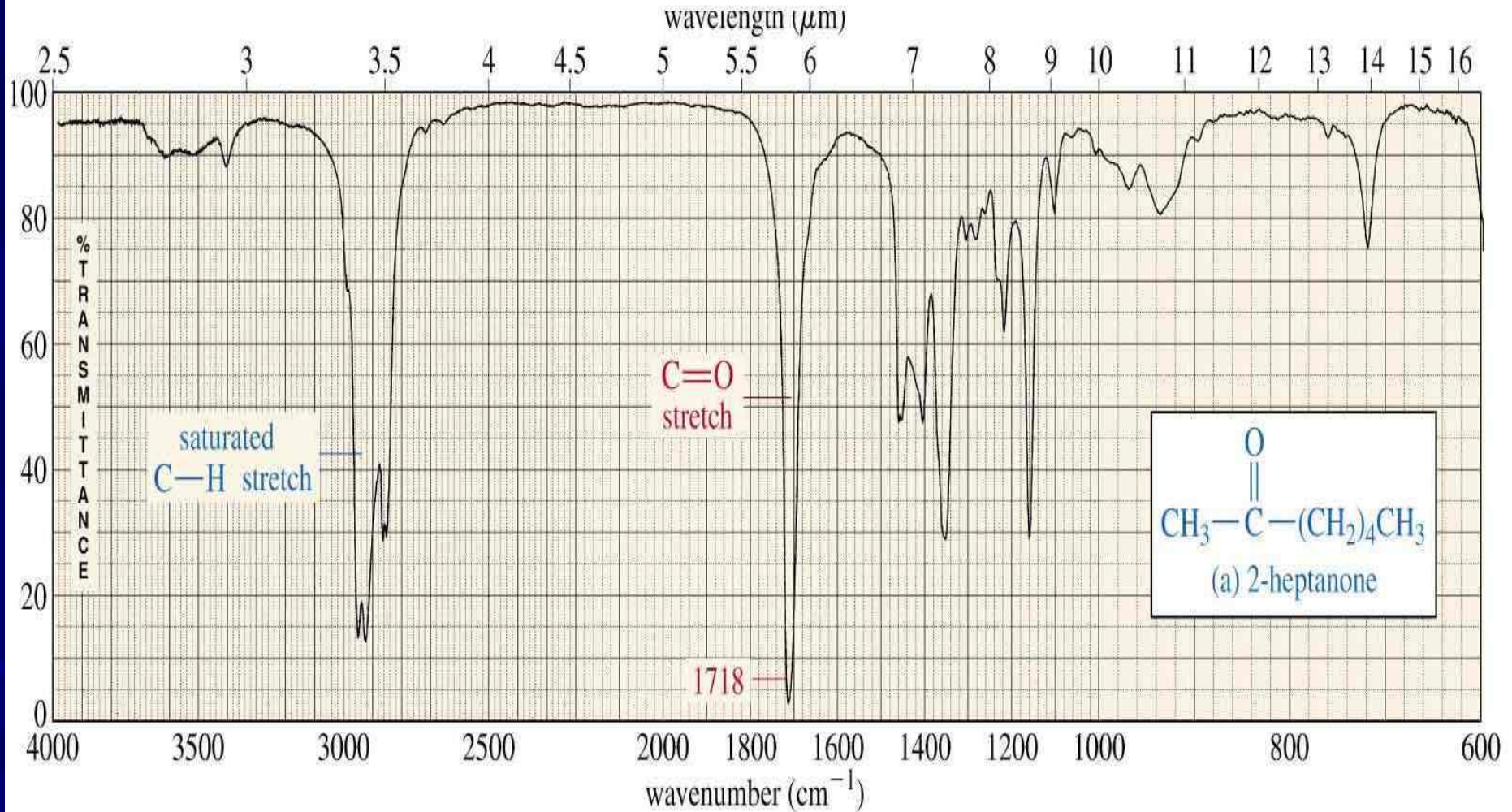
ИК-спектр спиртов



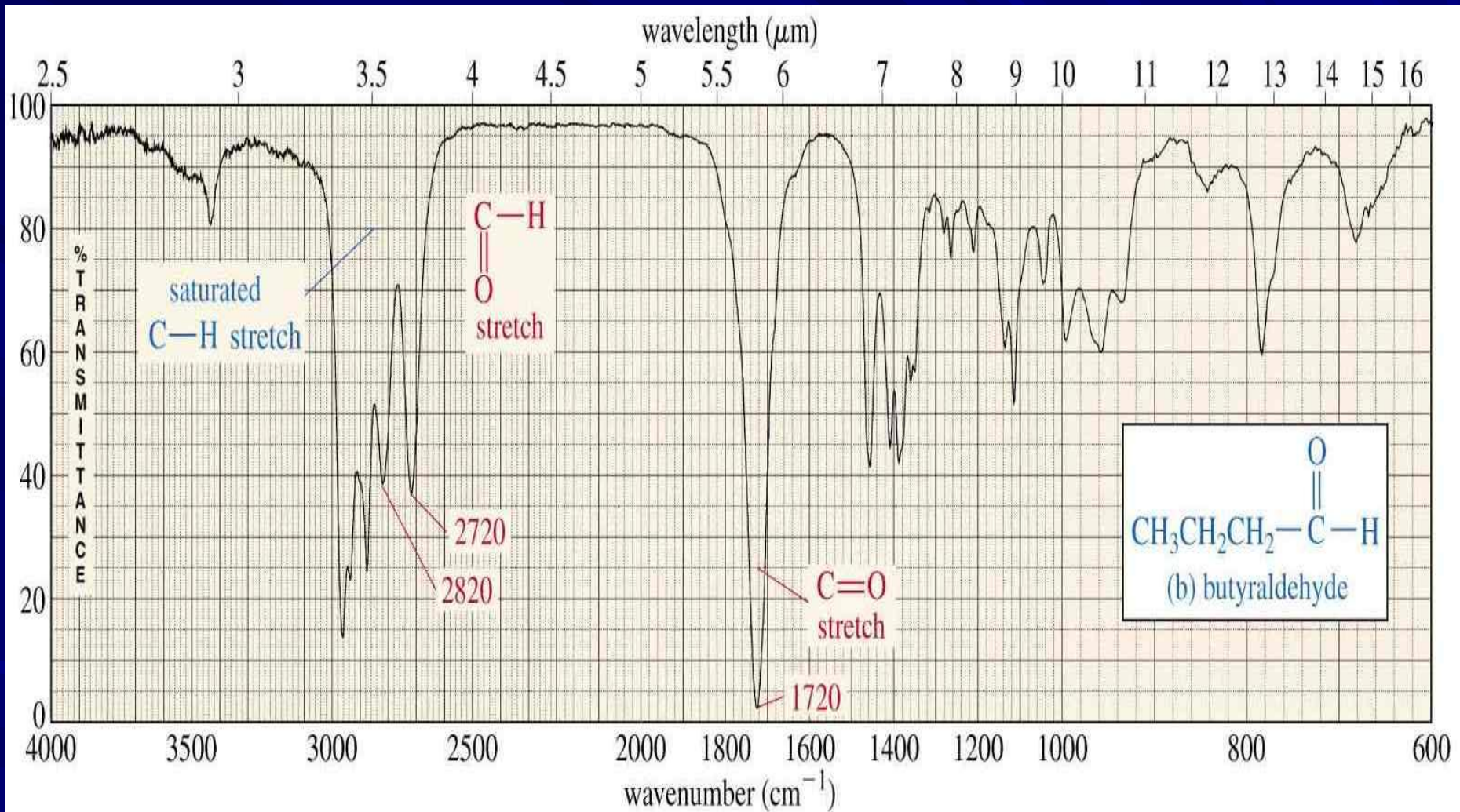
ИК-спектр Аминов



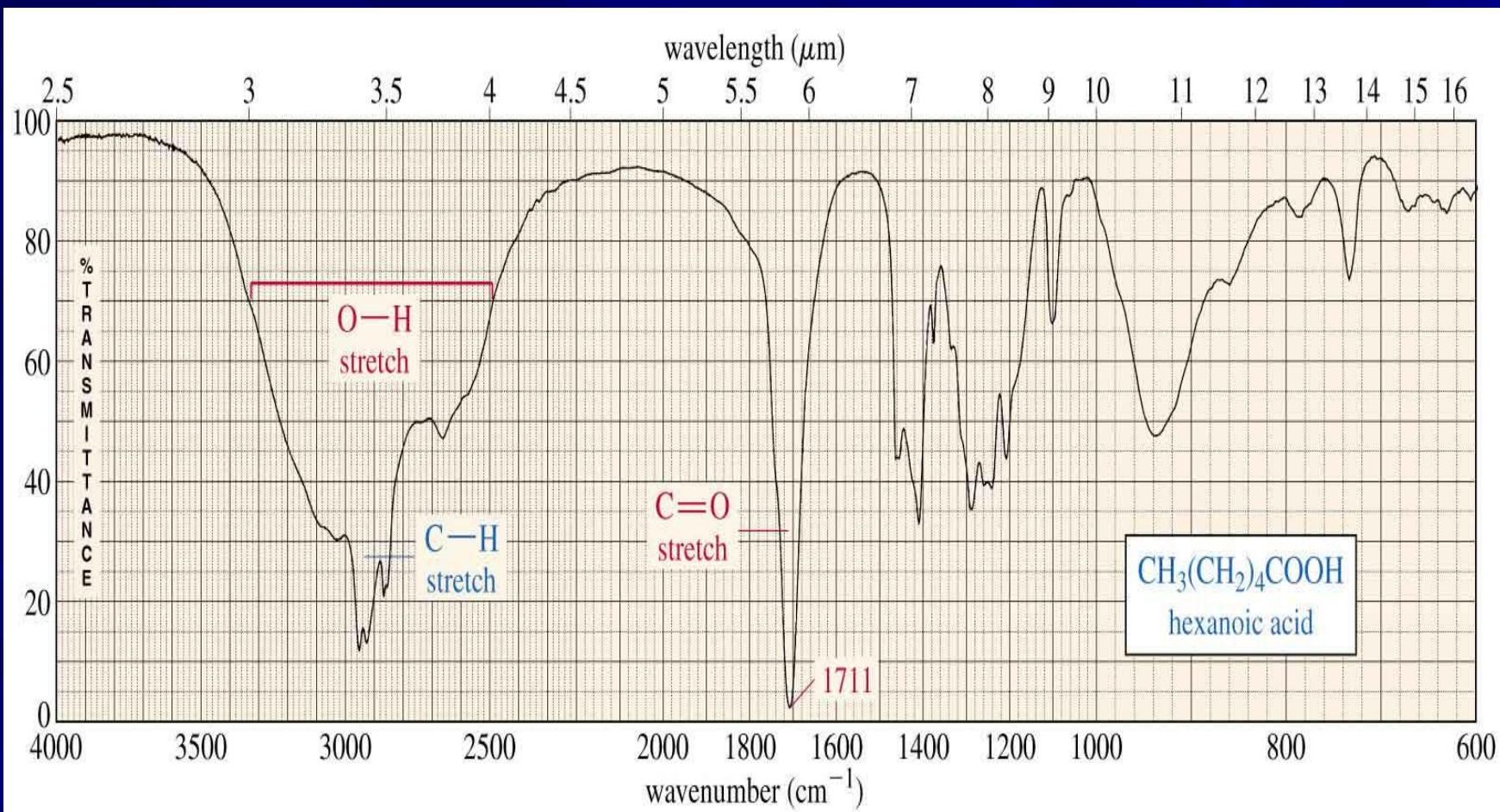
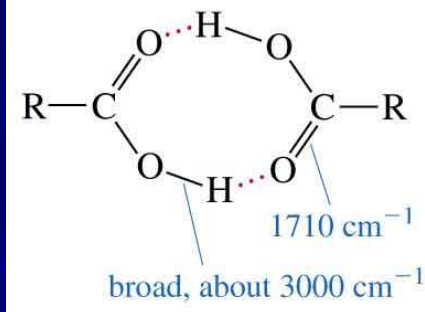
ИК-спектр Кетона



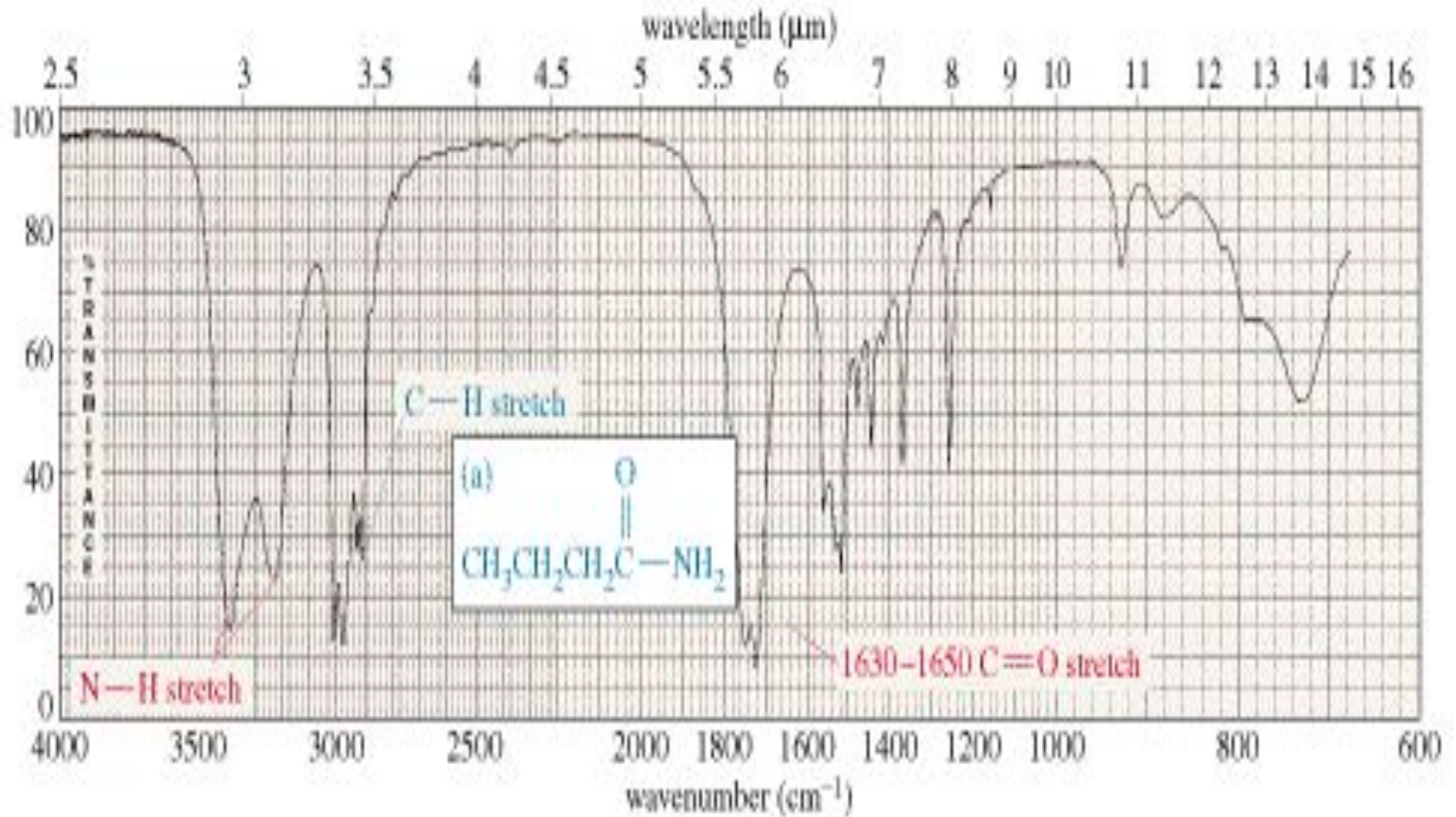
ИК-спектр Альдегидов



O-H валентные колебания карбоновых кислот



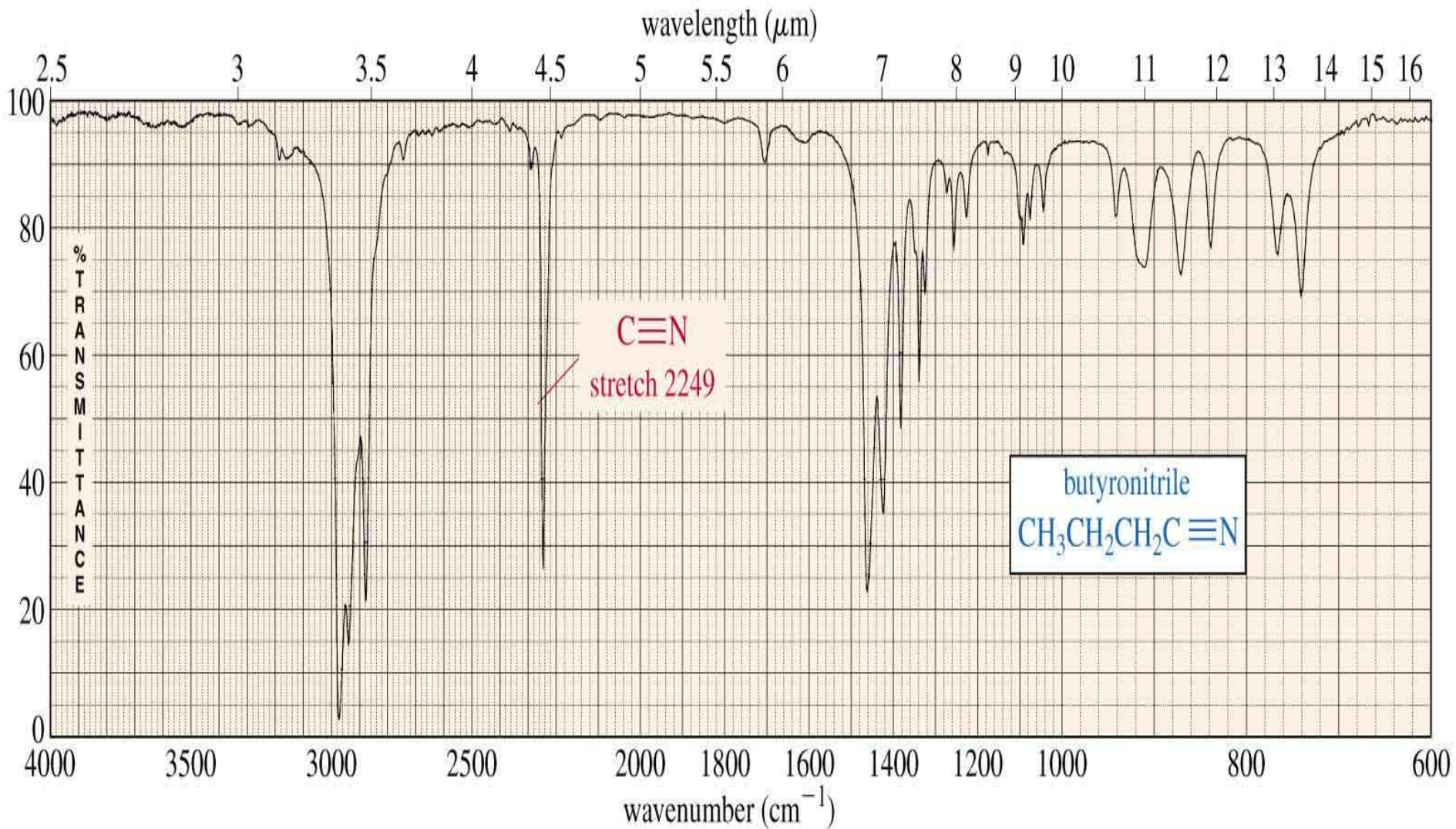
ИК-спектр Амидов



Углерод-азотные валентные колебания

- C - N поглощение в области 1200 см^{-1}
- C = N поглощение в области 1660 см^{-1} , что намного сильнее чем C = C поглощение в той же самой области
- C \equiv N сильнее поглощают в области 2200 см^{-1} .
сигнал от алкинов C \equiv C намного слабее и ниже 2200 см^{-1}

ИК-спектр нитрилов



Области ИК-спектров, применяемые для идентификации органических соединений

