

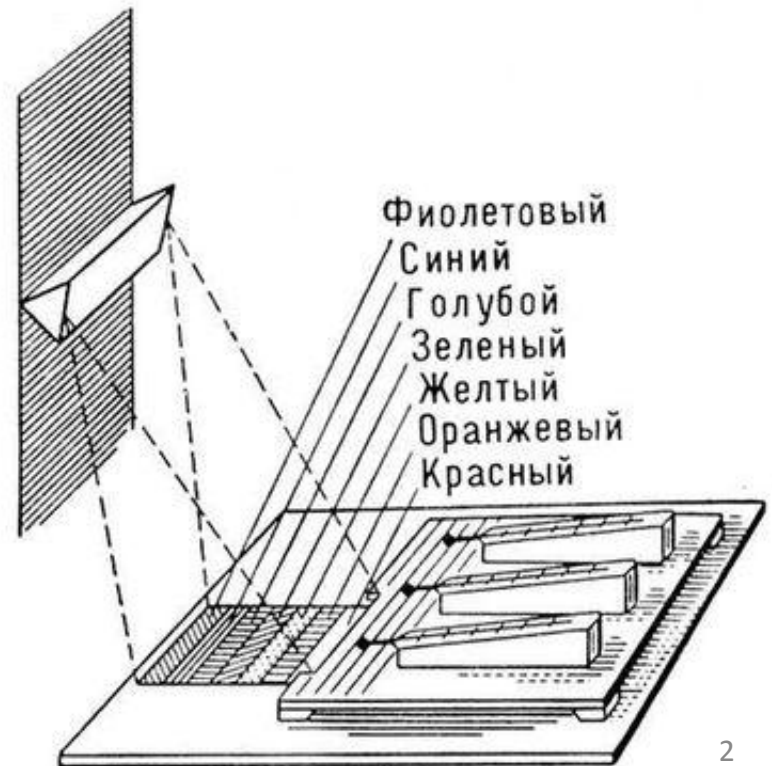
# ИК- и КР-спектроскопия

# Краткая история

1800 г. - У. Гершель при разложении солнечного света на спектр и определении температуры каждого из участков спектра обнаружил повышение температуры за «красным» краем спектра

Начало XX в. - изобретены приемники инфракрасного излучения и сконструирован первый ИК-спектрометр

1960-е г. - применение Фурье преобразования в ИК-спектроскопии



# Поглощение излучения

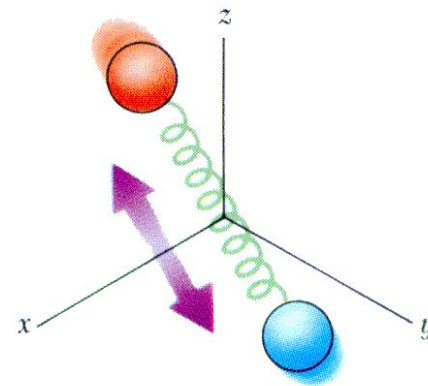
- Электронные переходы - УФ и видимый диапазон
- Колебательные переходы - ближняя и средняя ИК-области, КР
- Вращательные переходы - дальняя ИК-область

# Гармонические колебания

Колебание двухатомной молекулы приближенно рассматривается как гармонический осциллятор

$$E_v = h\nu_0 \left( v + \frac{1}{2} \right), v - \text{колебательное квантовое число}$$

Спектр состоит из одной полосы с частотой  $\nu_0$ , которая зависит от силовой постоянной связи  $K$  и приведенной массы  $\mu$



$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Традиционный диапазон  
400 – 4000  $\text{cm}^{-1}$

Область «отпечатков  
пальцев»  
600 – 1500  $\text{cm}^{-1}$

# Полная колебательная энергия

многоатомной молекулы

$$E = \sum_{i=1}^p E_i = h \sum_{i=1}^p \nu_{0i} \left( \nu_i + \frac{1}{2} \right)$$

где  $E_i$  и  $\nu_i$  – энергия и частота  $i$  – го нормального колебания;  $p$  – число нормальных колебаний

# Колебательные спектры:

- Инфракрасные спектры (ИК-спектроскопия) – спектры поглощения в инфракрасной области
- Спектры комбинационного рассеяния (КР-спектроскопия): возникают при облучении вещества монохроматическим светом УФ- или видимого диапазона.

При воздействии светового потока  $\nu$  молекула поляризуется и рассеивают свет с частотой  $\nu$  и с частотами  $\nu \pm \nu_{0i}$ ,  $\nu_{0i}$  - частота нормальных колебаний

1928 г. Мальденштам и Раман (1930 – Нобелевская премия)

# ИК поглощение

Для проявления поглощения ИК излучения веществом необходимо наличие **ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА**

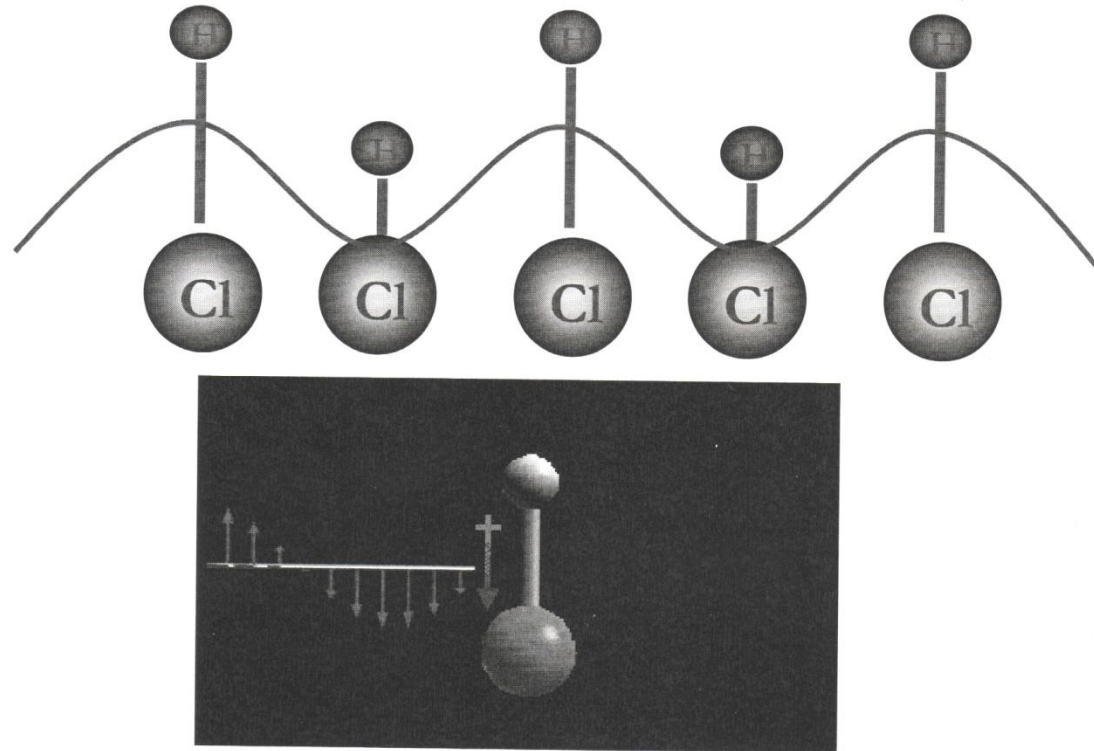


# Правила отбора для ИК активного колебания:

1. Частота излучения должна быть идентична частоте колебания
2. Дипольный момент молекулы должен меняться в течение колебания
3. Направление дипольного момента должен совпадать с направлением электромагнитной волны

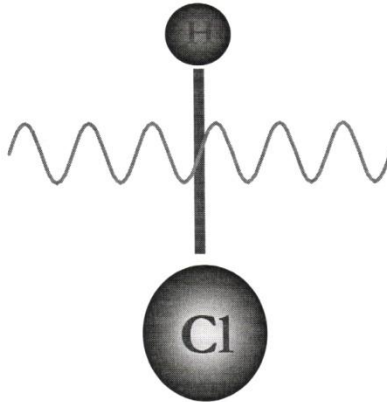


# ИК- спектроскопия

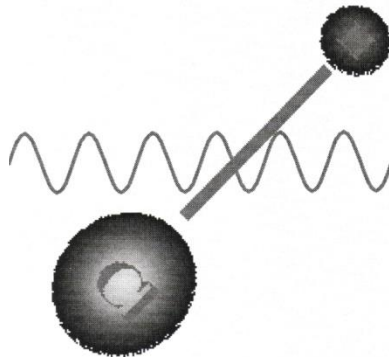


# ИК- спектроскопия

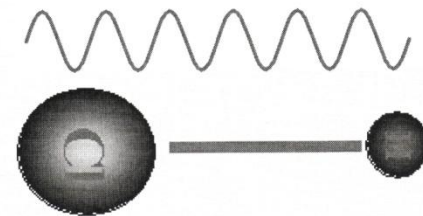
Максимально  
е  
поглощение



Поглощение  
имеется



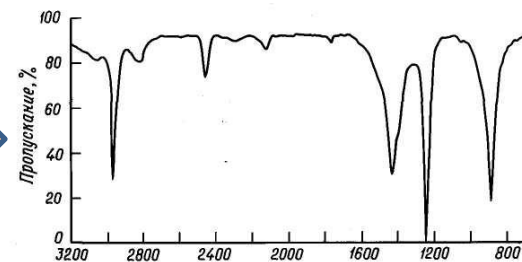
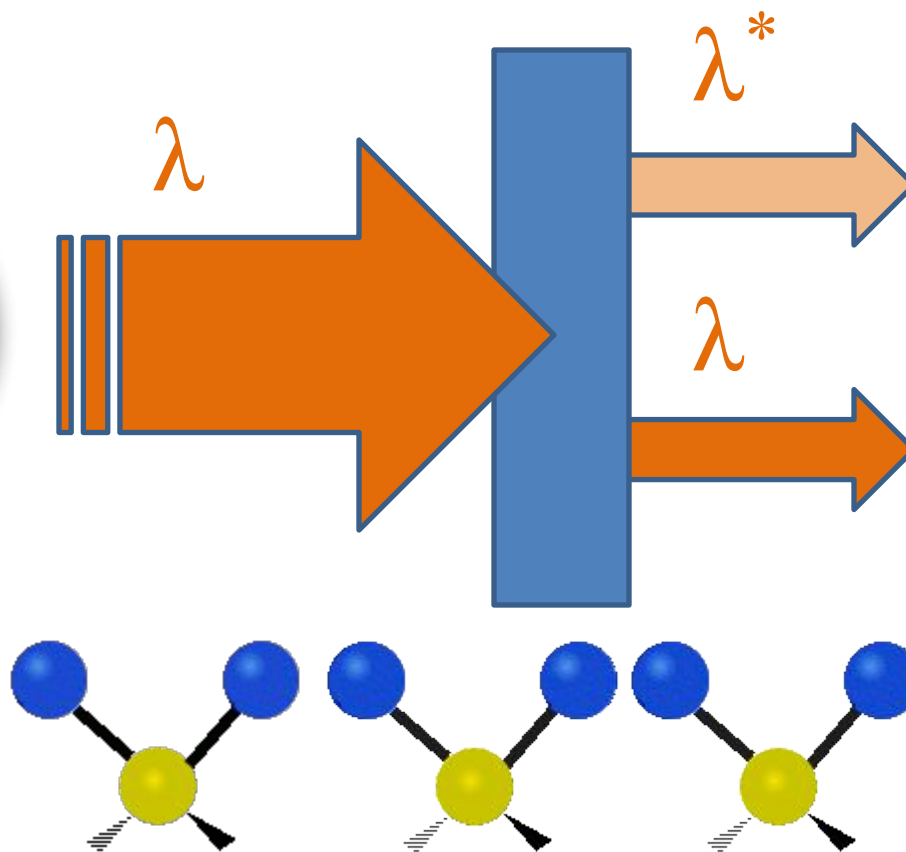
Поглощения  
е  
отсутствует



# КР-спектры:

- активны нормальные колебания, при которых изменяется поляризуемость молекулы
- наиболее интенсивные полосы присущи неполярным молекулам с ковалентными связями ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ )

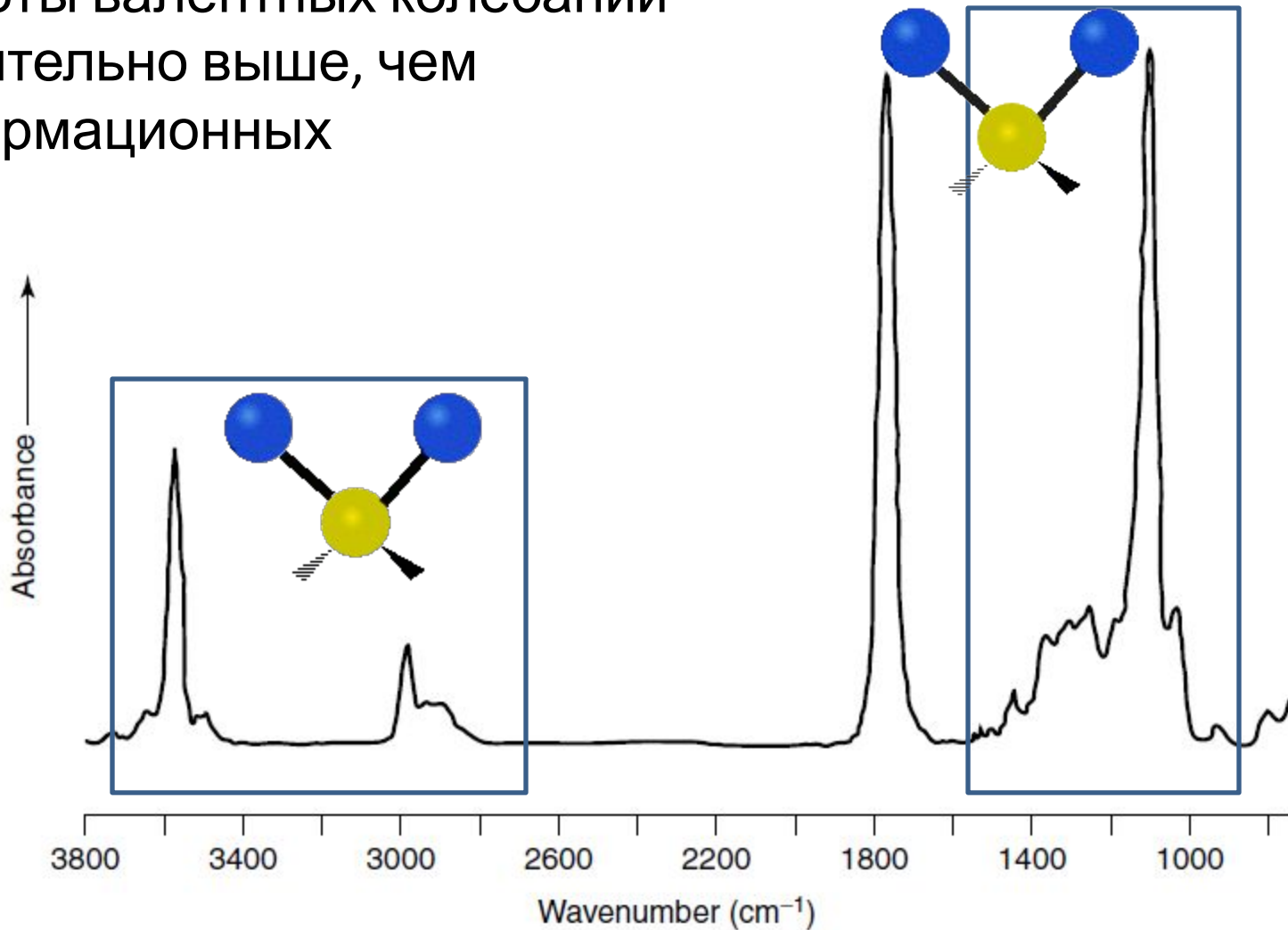
# Взаимодействие излучения с веществом



Валентные и деформационные колебания

# ИК- спектроскопия

Частоты валентных колебаний  
значительно выше, чем  
деформационных



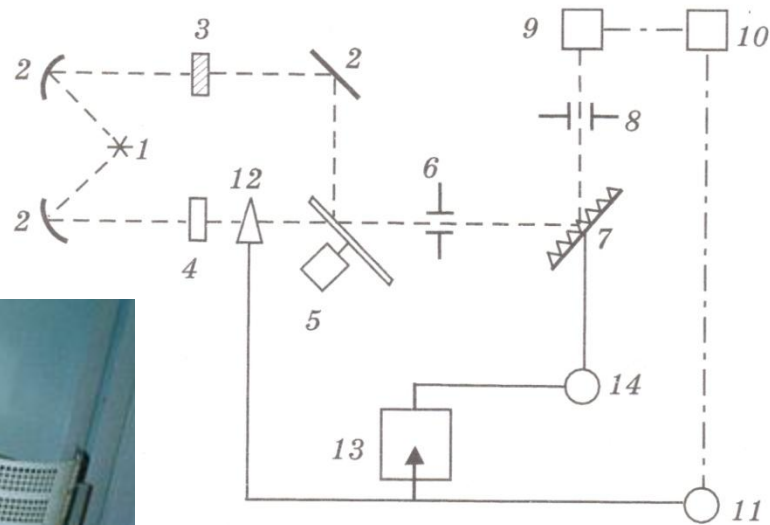
# Колебательная спектроскопия

ИК- и КР- спектроскопии дают полный набор колебательных частот

Взаимно дополняют друг друга

Для изучения водных растворов – КР-спектроскопия, так как вода интенсивно поглощает ИК-излучение, комбинационное рассеяние воды – весьма слабое

# ИК спектроскопия



Монохроматор:  
6, 8 – коллиматоры; 7 –  
дифракционная  
решетка; 14 – устройство  
управления

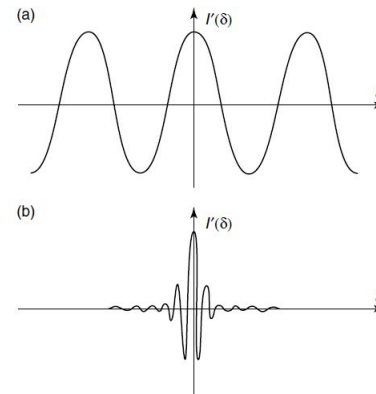
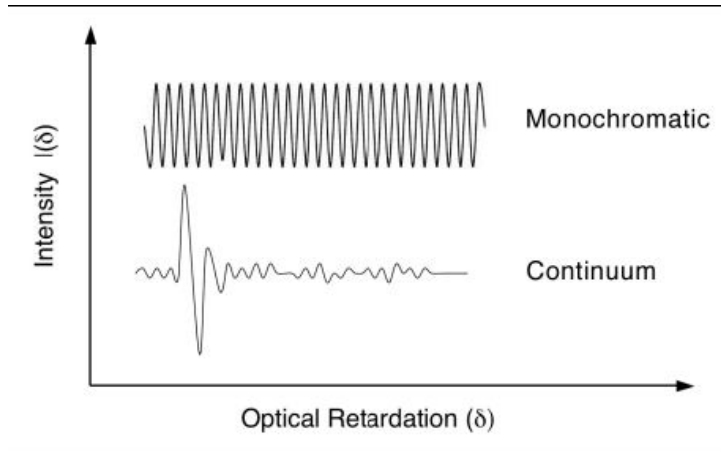
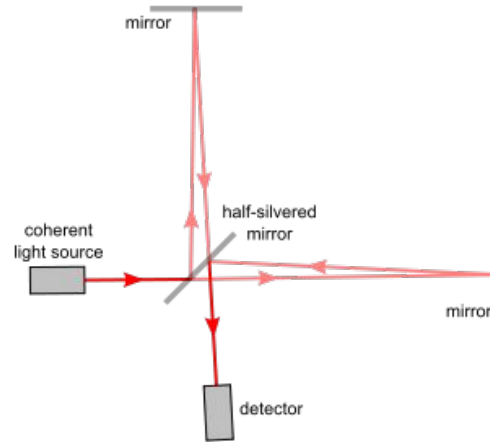
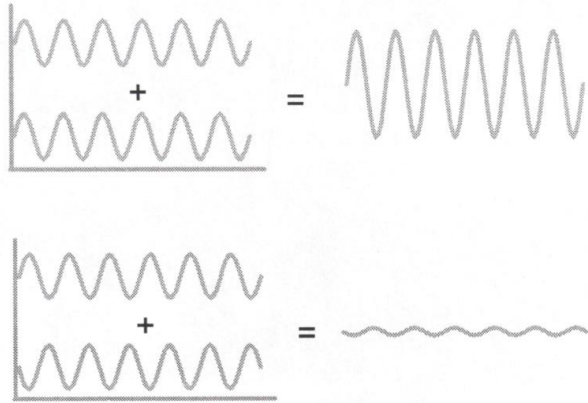
# ИК Фурье- спектроскопия

Достоинства ИК Фурье спектроскопии:

1. Спектр регистрируется сразу во всем спектральном диапазоне
2. Регистрируется вся энергия, прошедшая через образец



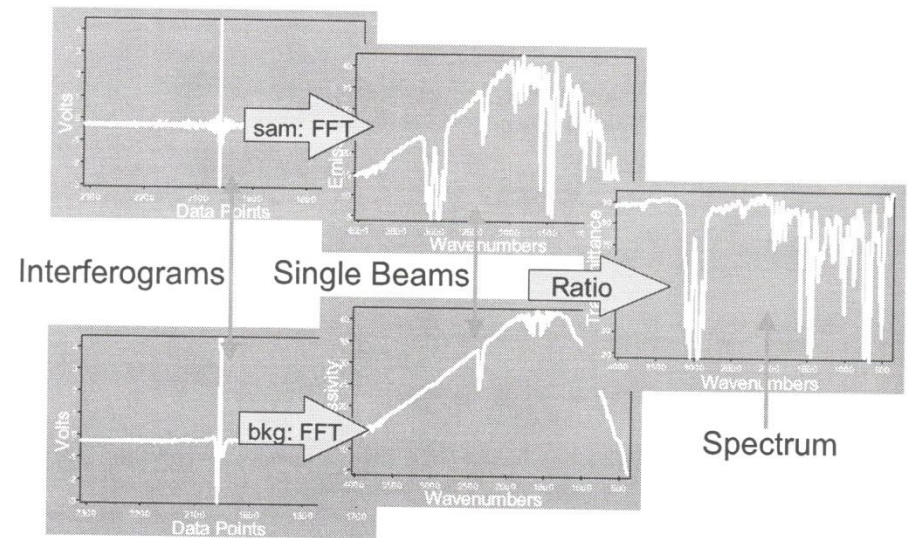
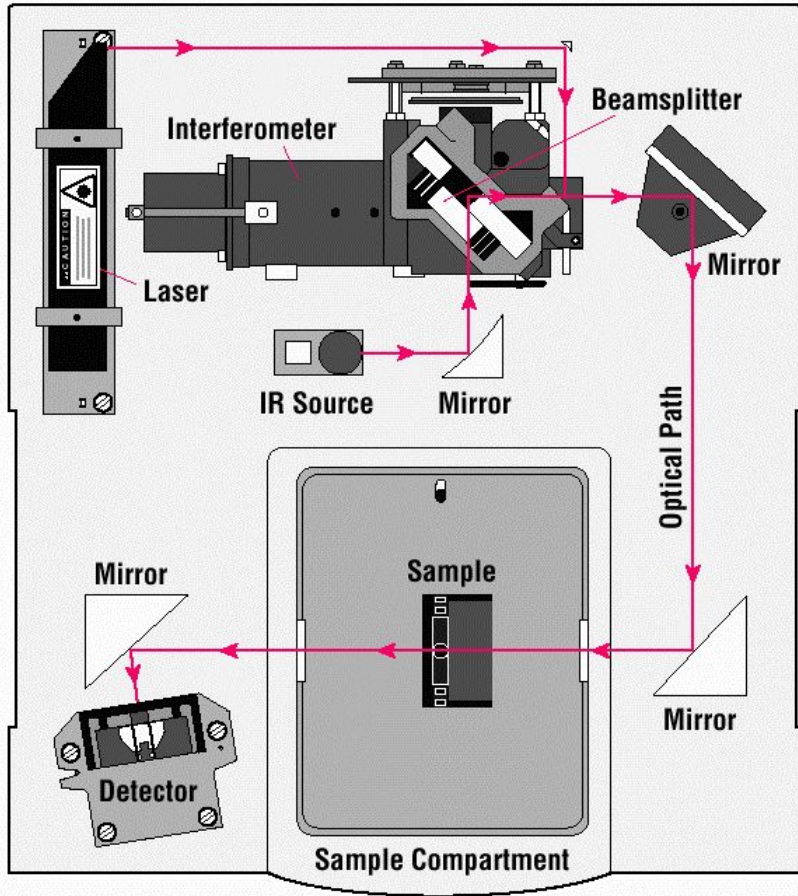
# ИК Фурье- спектроскопия



Интерферометр Майкельсона: зеркало делит пучок излучения на две части, одна из которых отражается от неподвижного зеркала, а вторая — от подвижного. Оба отражённых пучка - светоделительное зеркало, объединяются и направляются на детектор (фотоприёмник). Результат - интерферограмма. Для монохроматического света – косинусоиды, для полихроматического света -более сложная форма и содержит всю спектральную информацию. Преобразование Фурье – ИК-сп

# ИК Фурье- спектроскопия

## A Simple Spectrometer Layout



# Пробоподготовка

- Жидкости:

в виде тонких плёнок, расположенных между стёклами из материалов, пропускающих ИК-излучение

Для органических веществ – KBr

Для водных растворов – ZnSe, CaF<sub>2</sub>

- Твёрдые вещества:

измельчение в мелкий порошок и диспергирование в матрице

200-300 мг KBr смешивают с 1-2 мг образца, растирается и прессуется ручным гидравлическим прессом в таблетку.

Перед использованием KBr можно прогревать до 40 °С для того, чтобы на нём не конденсировалась вода, которая даже в минимальном количестве проявляется в спектре в виде полос при 3450 и 1640 см<sup>-1</sup>

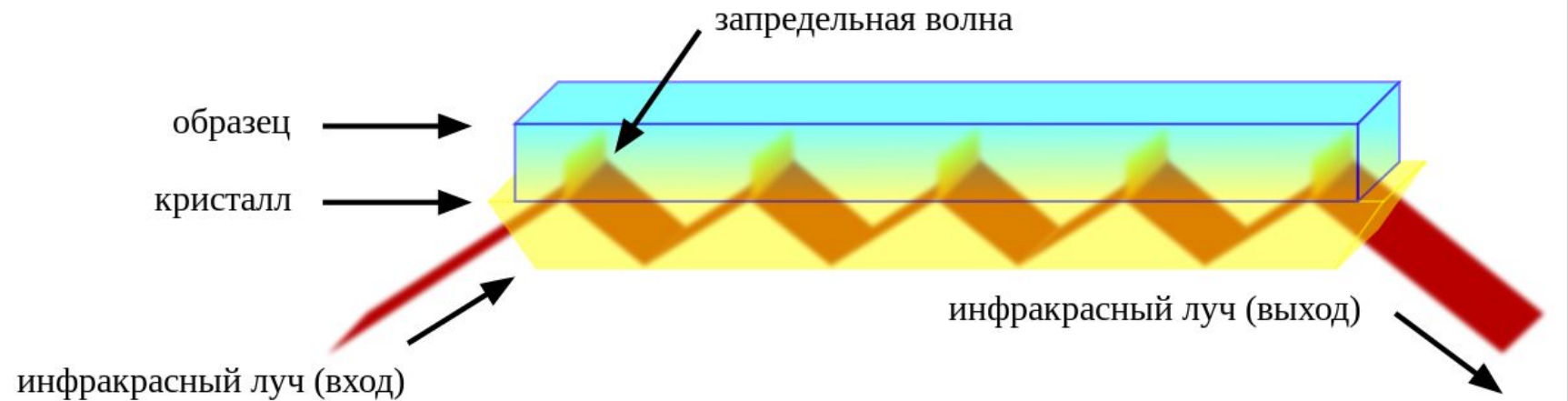
KBr не поглощает в области выше 400 см<sup>-1</sup>

# Методы регистрации ИК спектров:

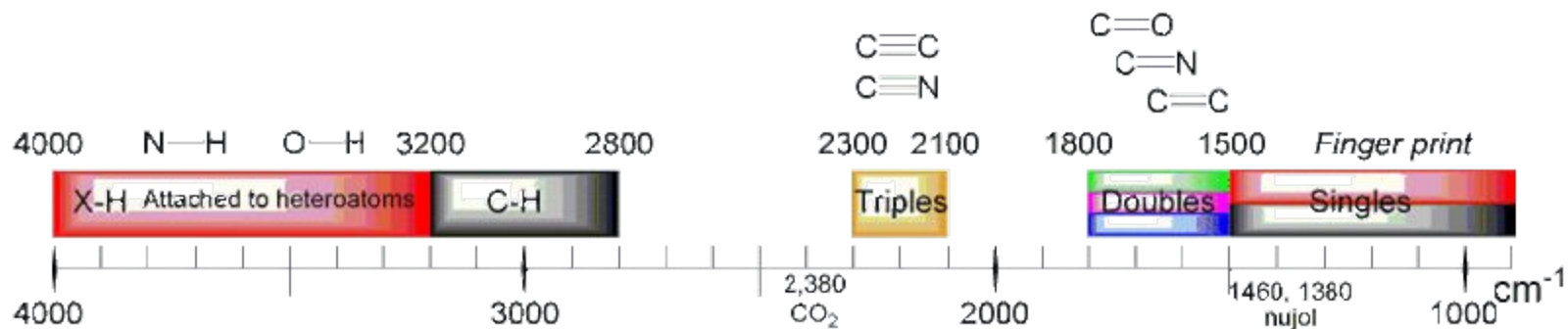
1. Пропускание – газообразные, жидкие и твердые вещества
2. Нарушение полного внутреннего отражения (ATR) – жидкие и твердые вещества, гели, пасты, суспензии
3. Диффузное отражение – порошки
4. Отражение от поверхности – пленки, покрытия

# Нарушенное полное внутреннее отражение (ATR)

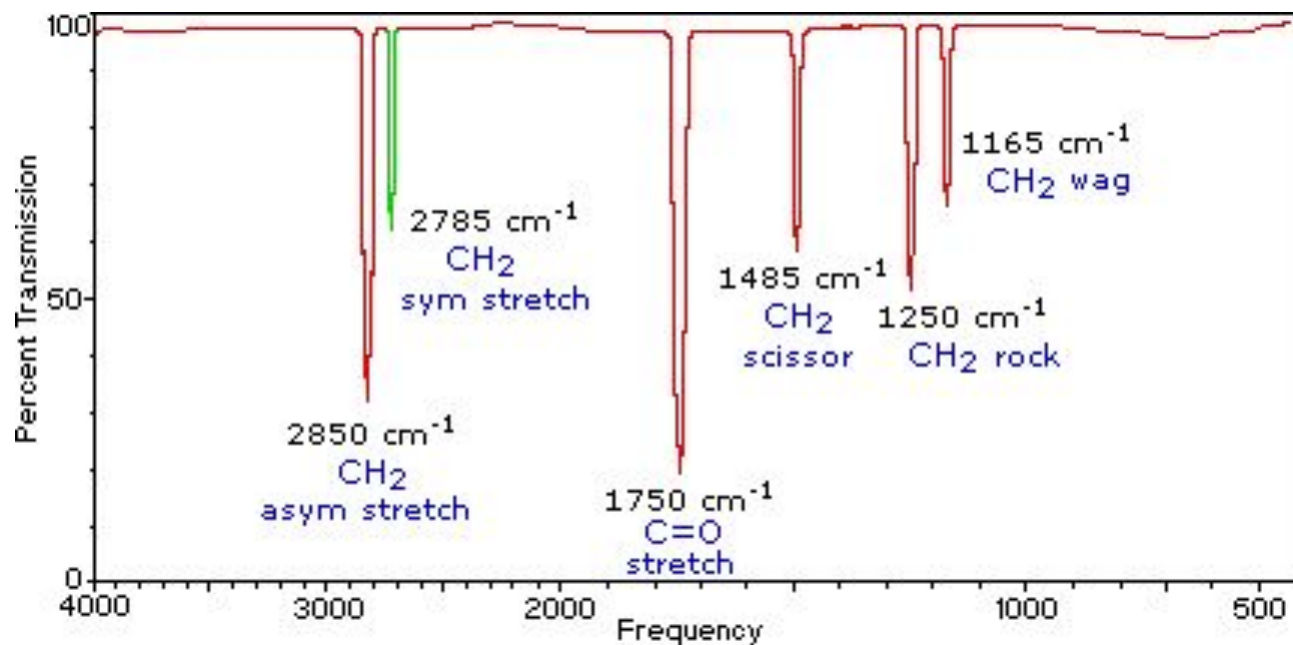
Метод основан на отражении пучка на границе раздела двух фаз. Излучение на небольшую глубину проникает в фазу образца, где частично поглощается. Явление повторяется, в результате получается некое подобие спектра поглощения

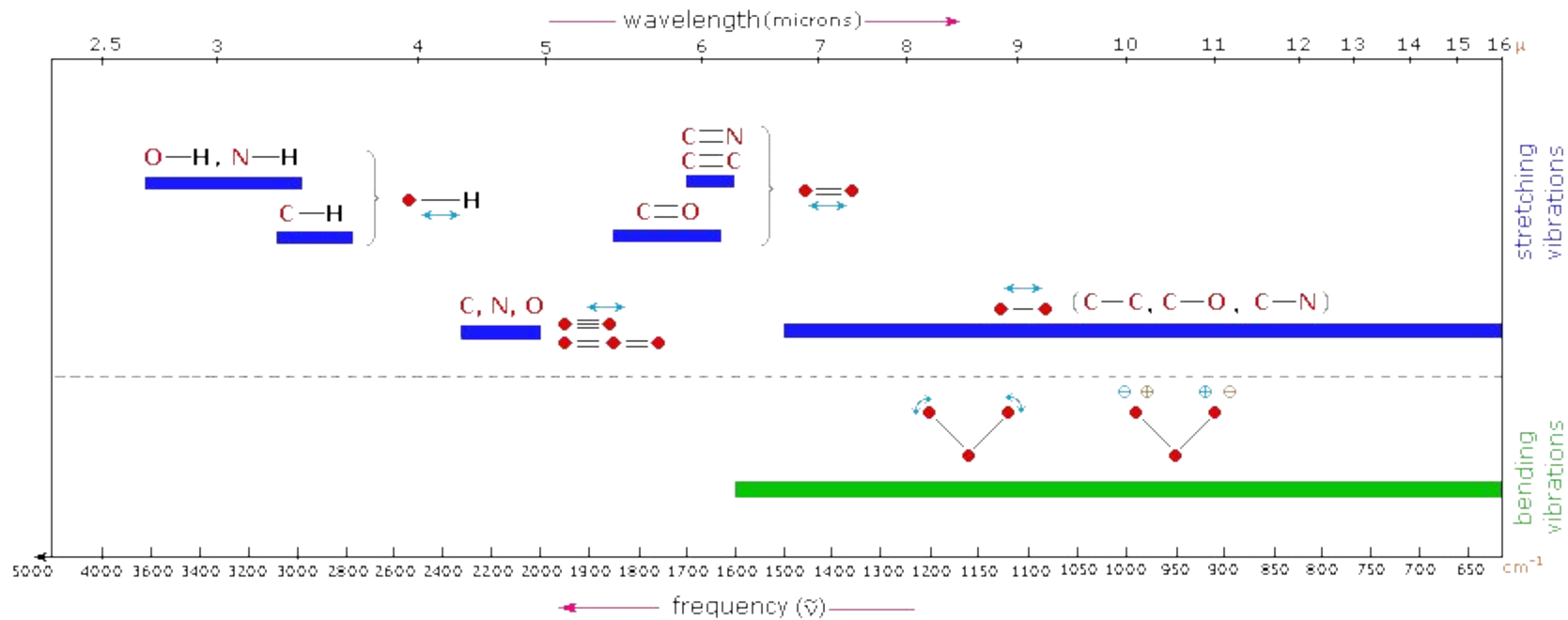


# Характеристические частоты



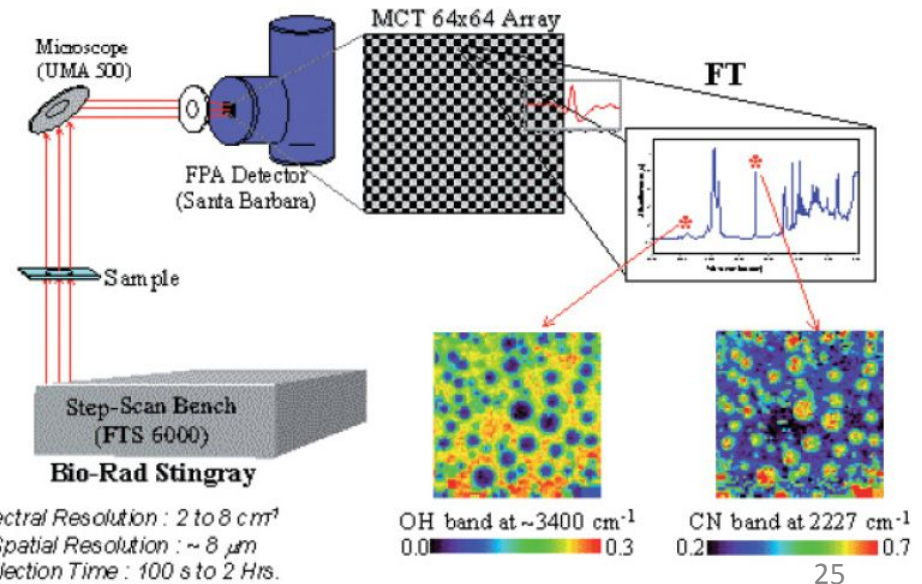
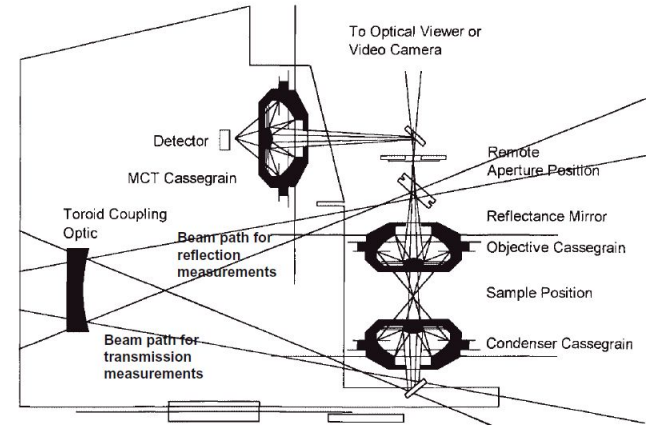
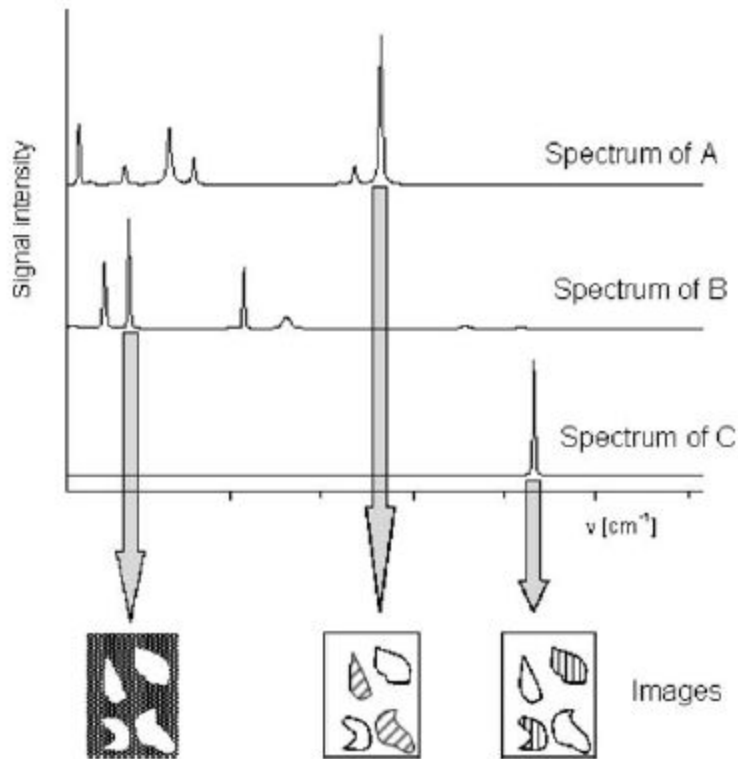
ИК- спектр поглощения газовой фазы  
формальдегида  
 $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$







# ИК - микроспектроскопия



Spectral Resolution : 2 to 8  $\text{cm}^{-1}$   
 Spatial Resolution :  $\sim 8 \mu\text{m}$   
 Collection Time : 100 s to 2 Hrs.