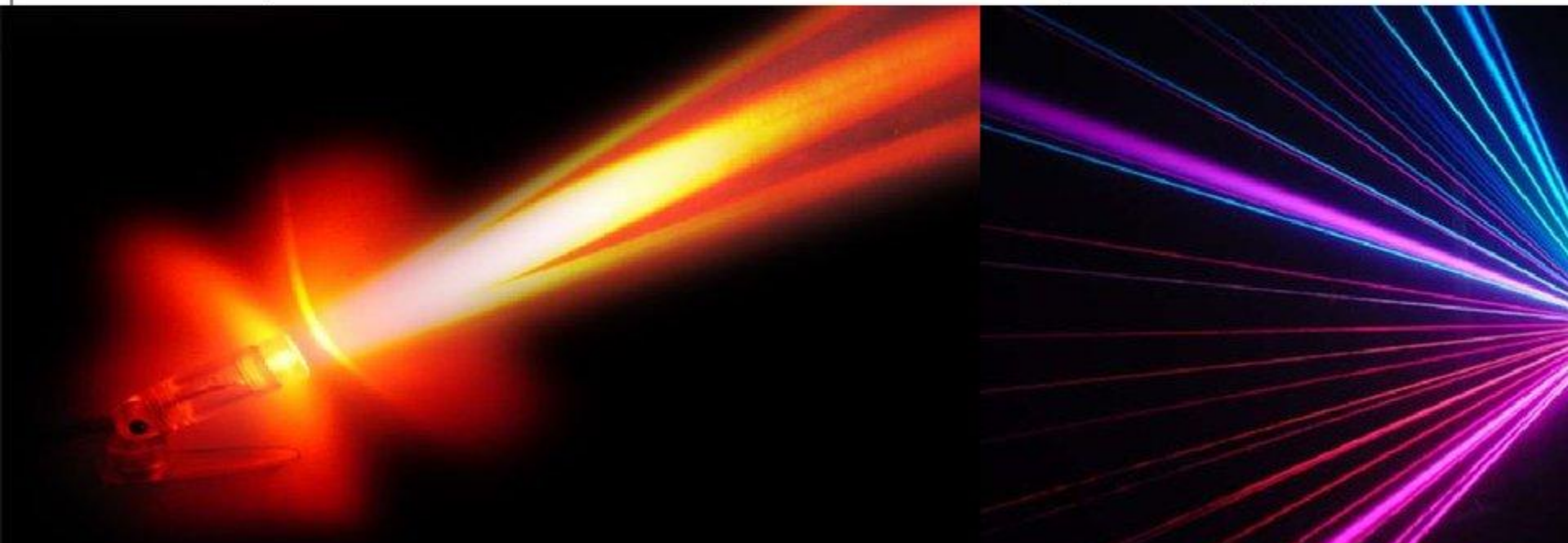


***ИК-спектроскопия*** - метод исследования веществ, основанный на поглощении ИК-излучения, в результате чего происходит усиление колебательных и вращательных движений молекул. Больше проявление имеют колебательные движения, поэтому ИК-спектры, называются ***колебательными***.

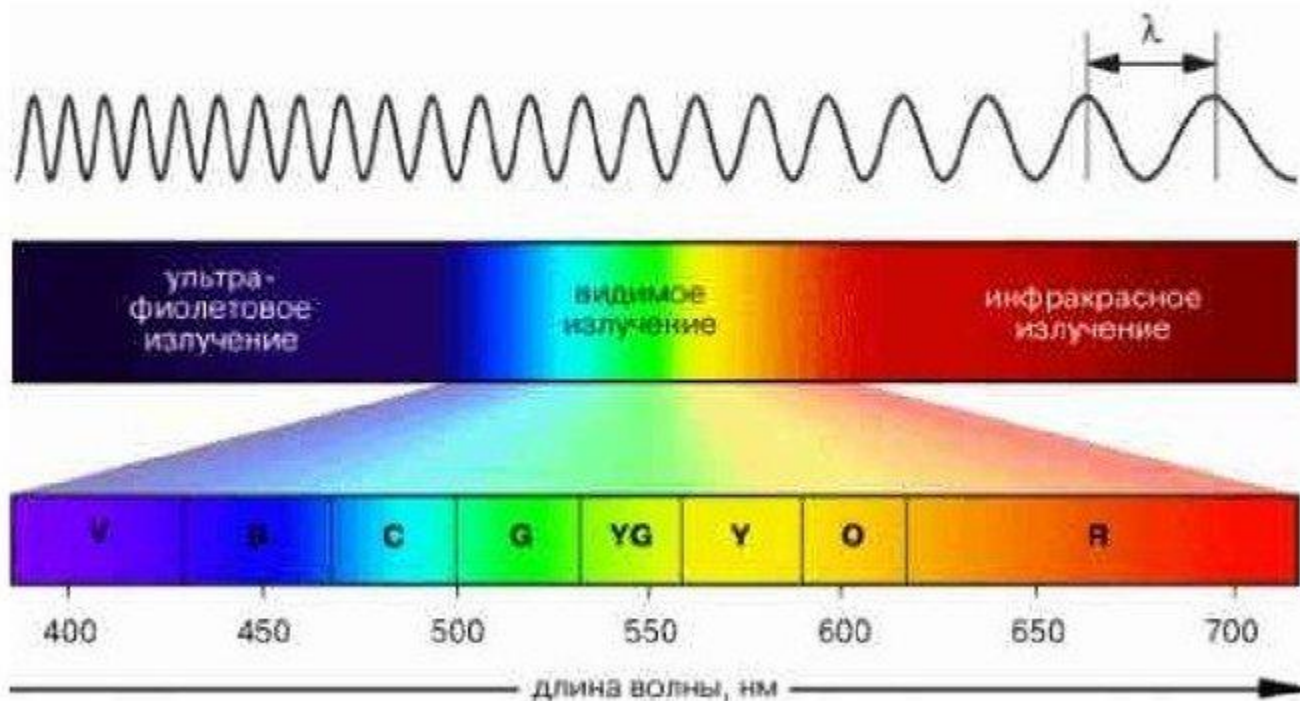
**Инфракрасное излучение** — электромагнитное излучение, занимающее спектральную область между красным концом видимого света (с длиной волны  $\lambda = 0,74$  мкм) и микроволновым излучением ( $\lambda \sim 1\text{—}2$  мм).

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.

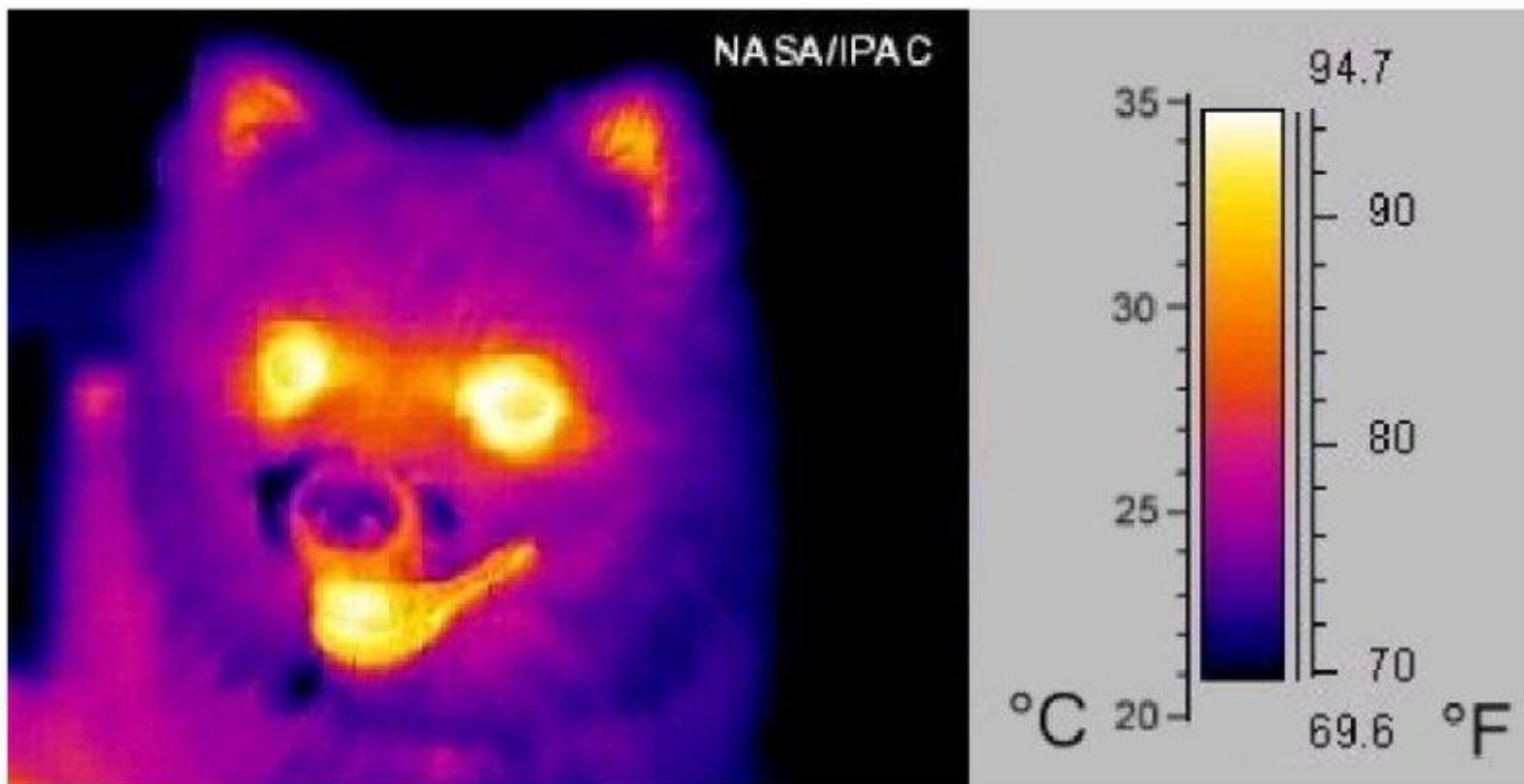


- Сейчас весь диапазон инфракрасного излучения делят на три составляющих:
- коротковолновая область:  $\lambda = 0,74—2,5$  мкм;
- средневолновая область:  $\lambda = 2,5—50$  мкм;
- длинноволновая область:  $\lambda = 50—2000$  мкм;



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<sup>-1</sup>, т.е. электромагнитному излучению *средней инфракрасной области*.

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

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



# Колебательная спектроскопия

## Области электромагнитного излучения

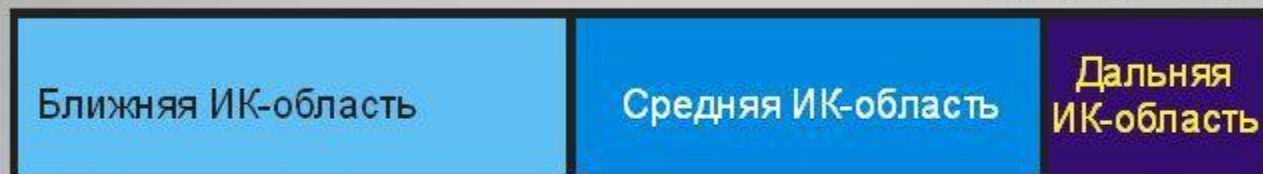
1000

2500

$2,5 \times 10^4$   $2 \times 10^6$

$\epsilon < 10^3$

$\lambda$  (нм)



10000

4000

400

5

$\omega$  (см<sup>-1</sup>)

Обертон

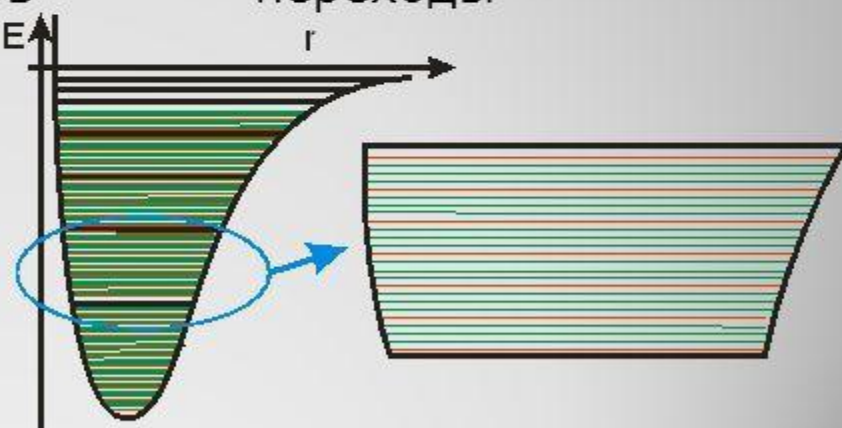
Водородная связь

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<sup>-1</sup>) и *область характеристических полос* (1500-4000 см<sup>-1</sup>).

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 вызывает 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  $\text{см}^{-1}$ , деформационные - в области низких.

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

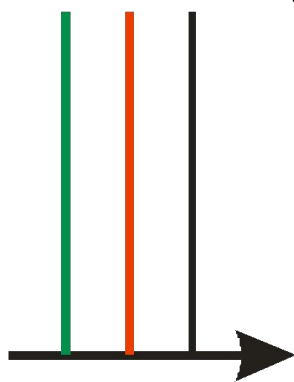
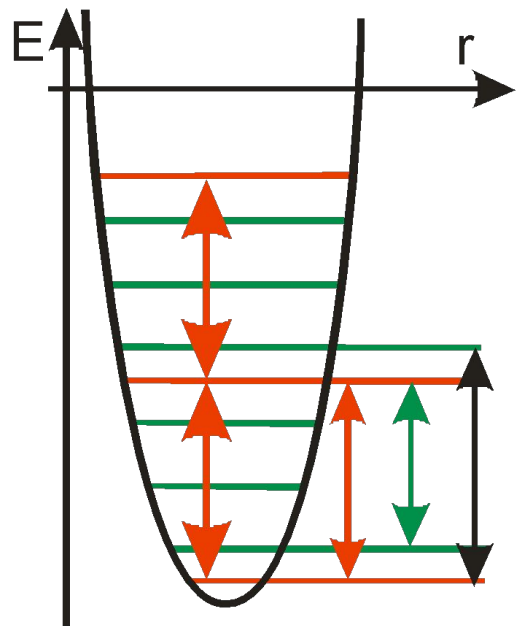
## Области применения

- 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.



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

$\nu$  – частота колебания

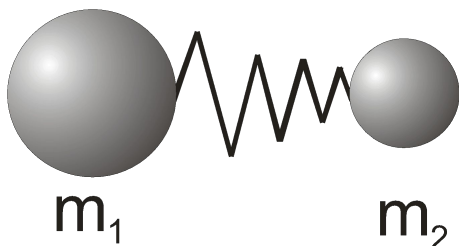
$v$  – колебательное квантовое число

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

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

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

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





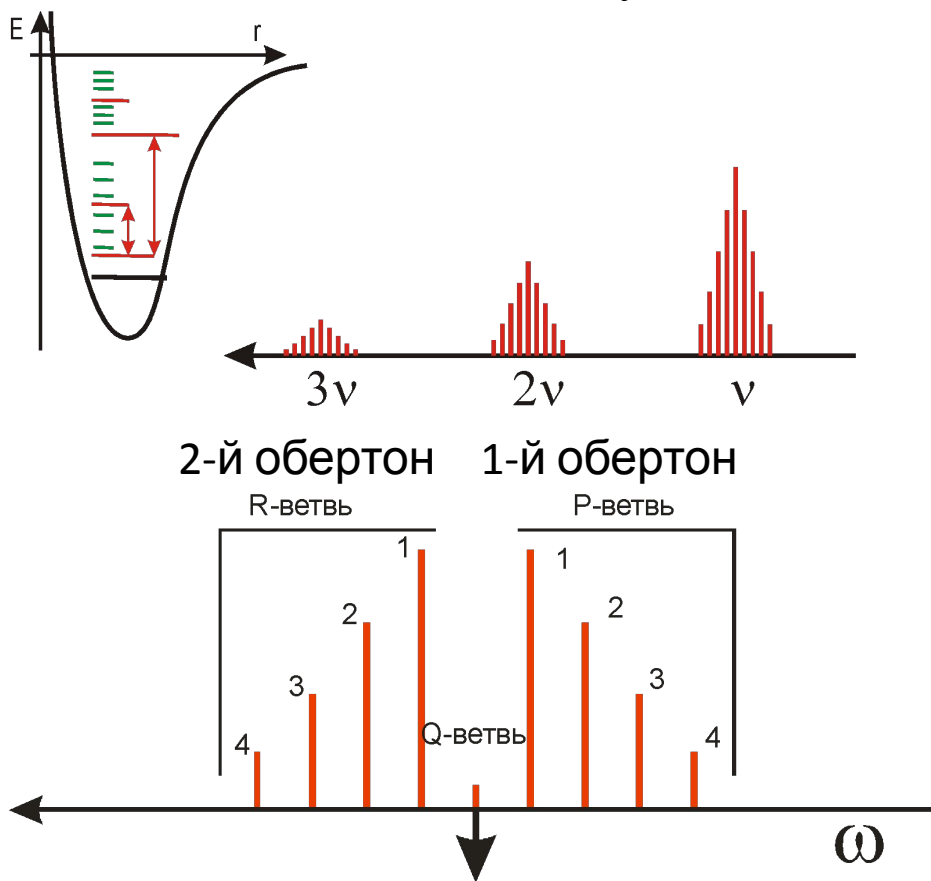
# Колебательная спектроскопия

ИК-спектроскопия. Физические основы.

Реальная система. Двухатомный газ.

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

$$\Delta j = \pm 1$$



2-й оберто́н    1-й оберто́н

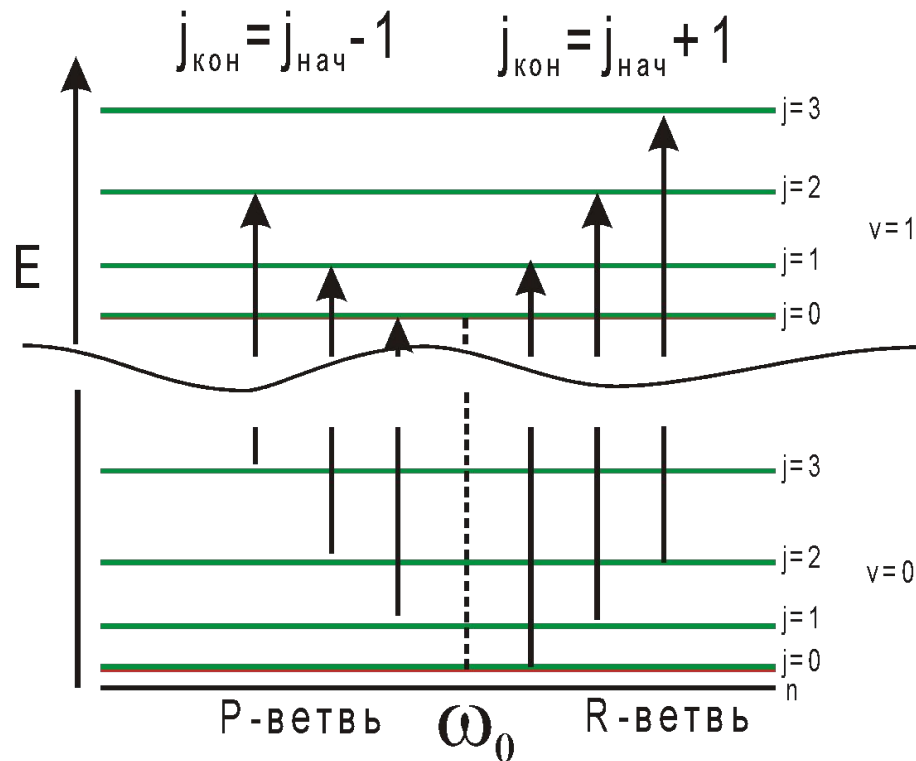
R-ветвь

R-ветвь

Q-ветвь

$\omega$

основная полоса поглощения  
фундаментальная частота



# Колебательная спектроскопия

ИК-спектроскопия. Многоатомная молекула.

Вырождение. Интенсивность сигнала.

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

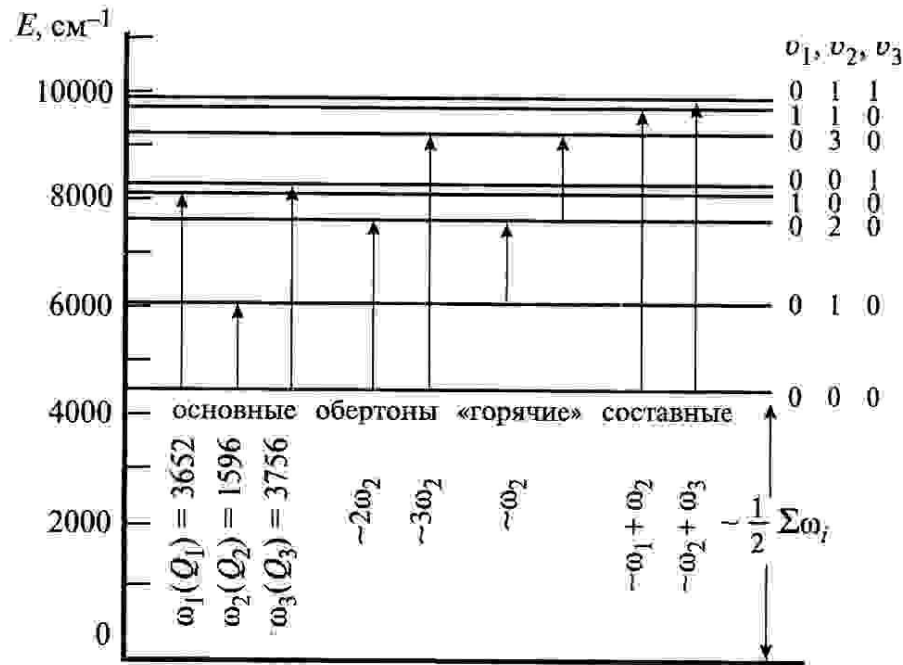
$$n = 3N - 6 \quad (5)$$

$N$  – число атомов в молекуле

$v_k$  – колебательное квантовое число

$\omega_k$  – колебательная постоянная (хар-ка колебания)

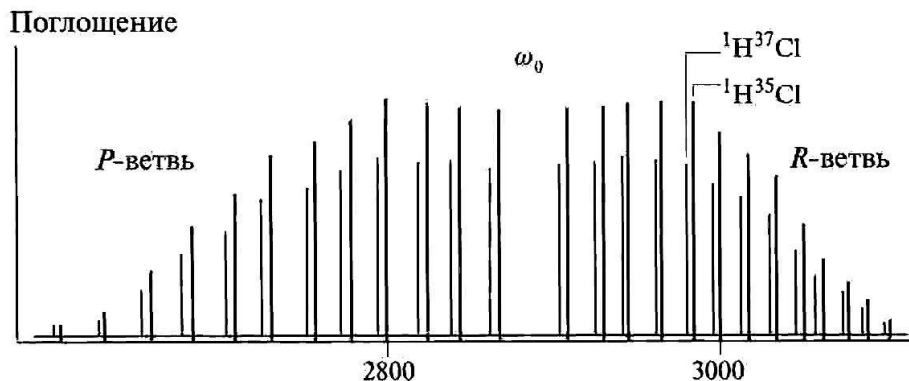
$d_k$  – степень вырождения колебательного состояния



Нижние энергетические термы  $E(v_1, v_2, v_3)/hc$  (в  $\text{см}^{-1}$ ), типы возможных переходов и основные частоты  $\omega_i$  молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  (смещения ядер, описываемые нормальными координатами  $Q_k$ , показаны на рис. 4.4).

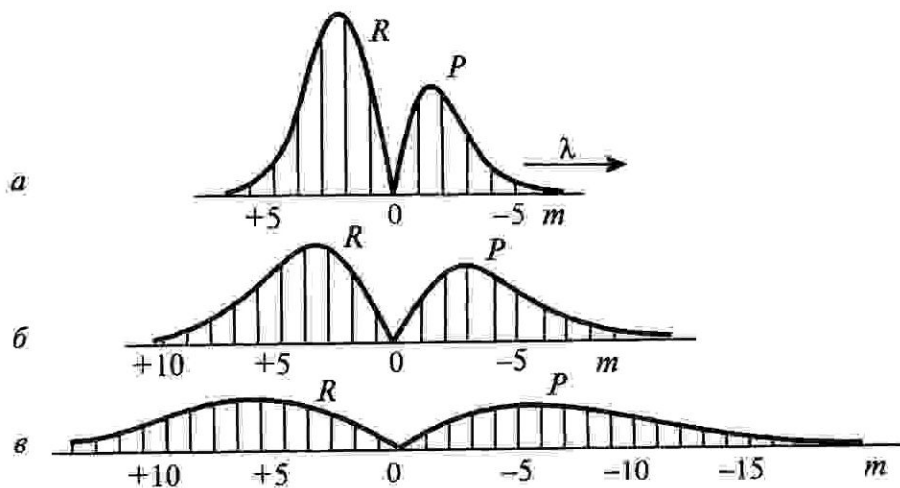
# Колебательная спектроскопия

## ИК-спектроскопия. Спектры газов.



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

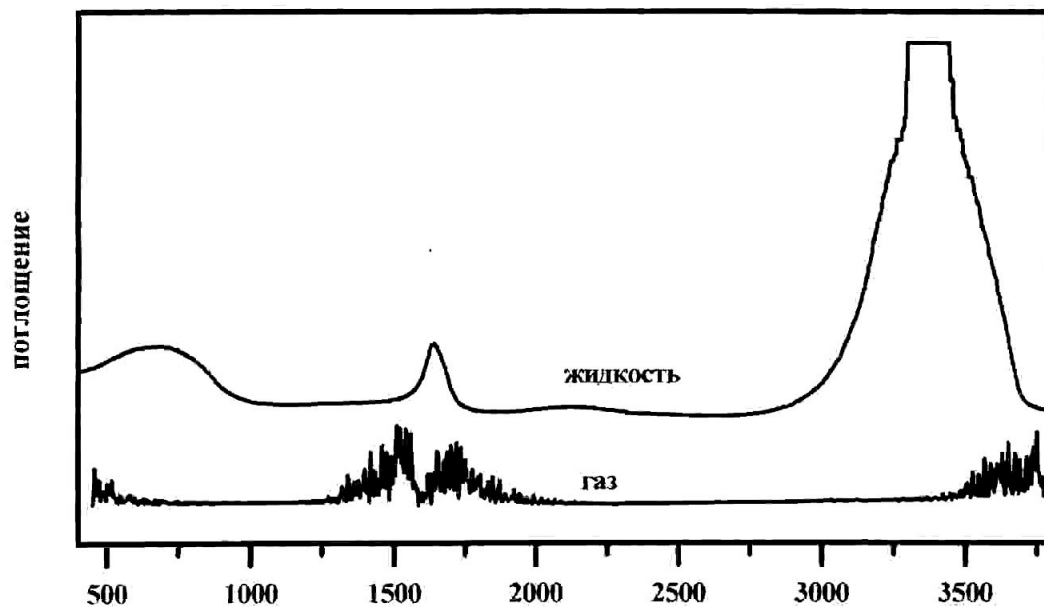
Инфракрасный спектр паров HCl (переход  $(v = 0) \rightarrow (v = 1)$ ).



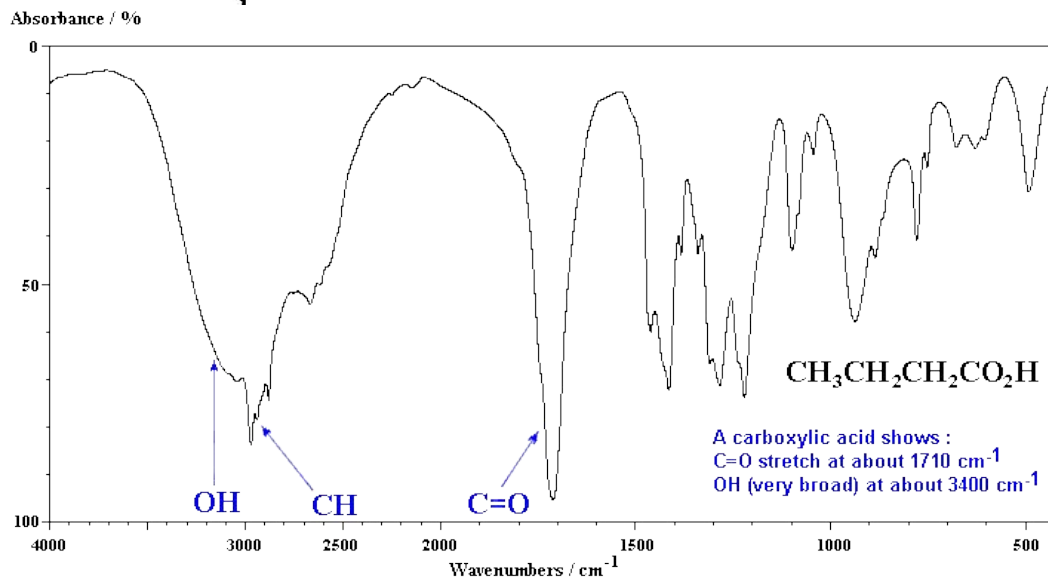
Распределение интенсивностей в колебательно-вращательном спектре HCl при разных температурах:  $a$  — 100 К,  $b$  — 300 К,  $c$  — 1000 К.

# Колебательная спектроскопия

ИК-спектроскопия. Спектры конденсированных состояний.

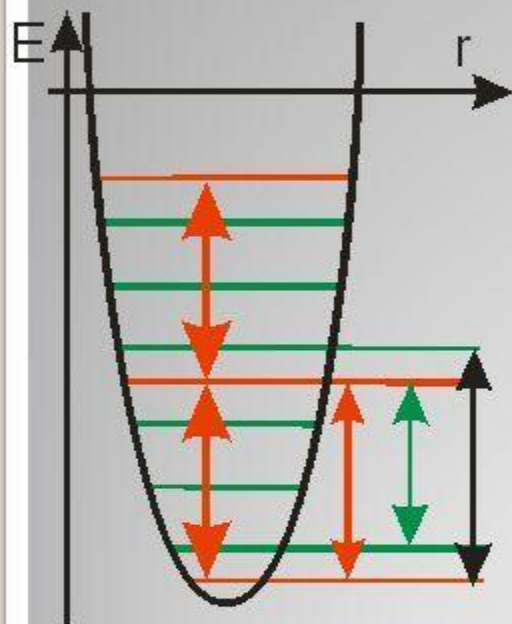


ИК спектры газообразной и жидкой воды



# ИК- спектроскопия. Физические основы.

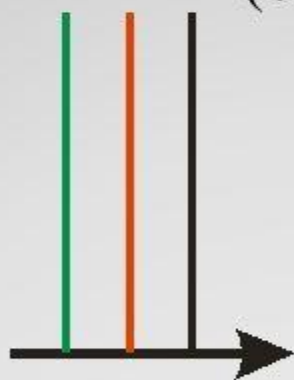
## Гармонический осциллятор.



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

$\nu$  – частота колебания

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



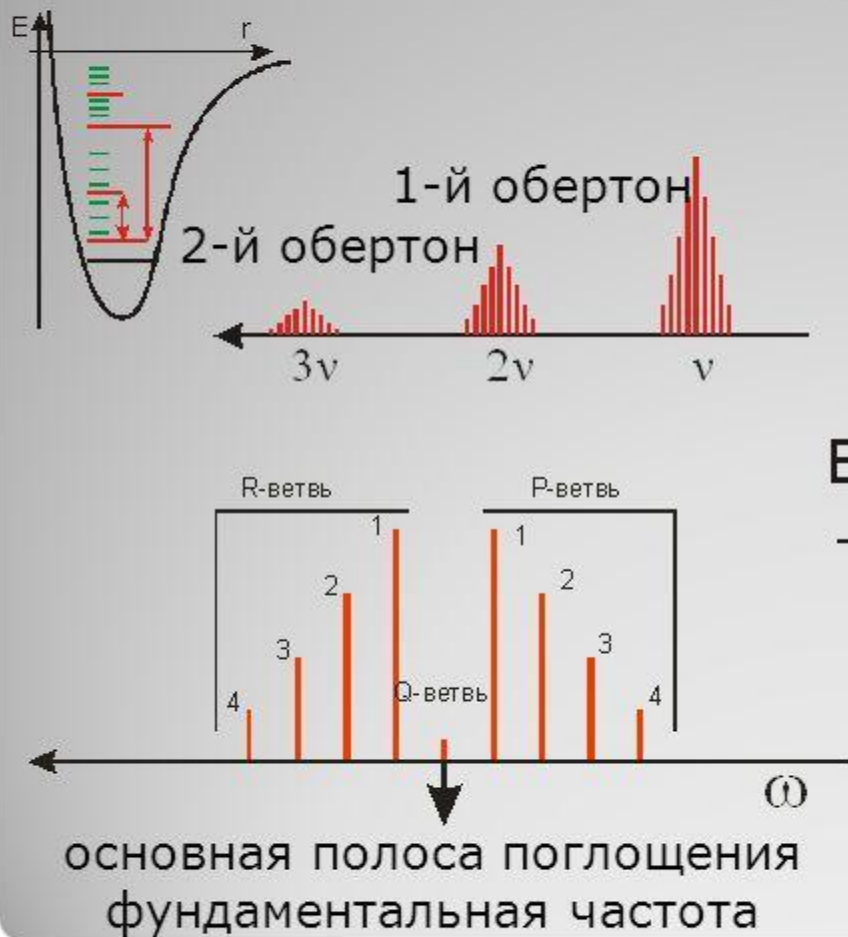
$$\nu = \frac{1}{2 \times \pi \times c} \times \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

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

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

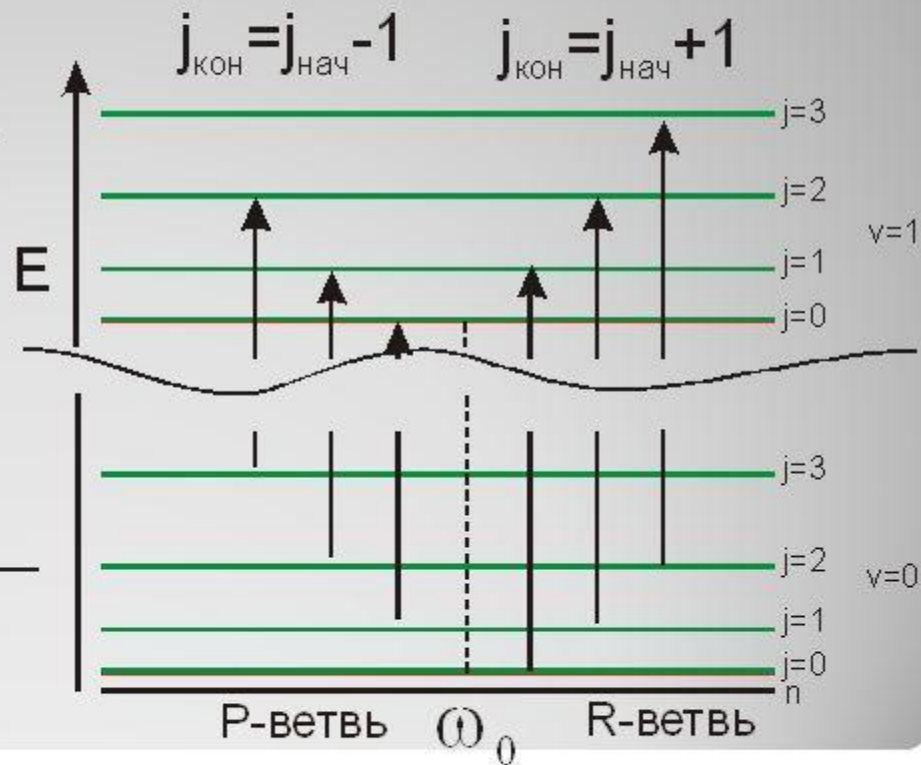
# ИК- спектроскопия. Физические основы.

## Реальная система. Двухатомный газ.

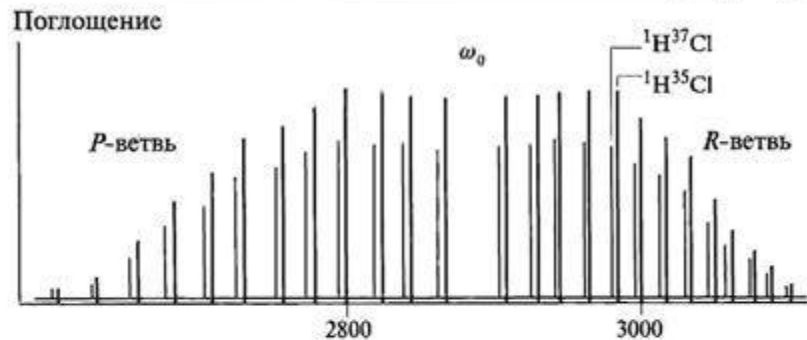


$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \dots$$

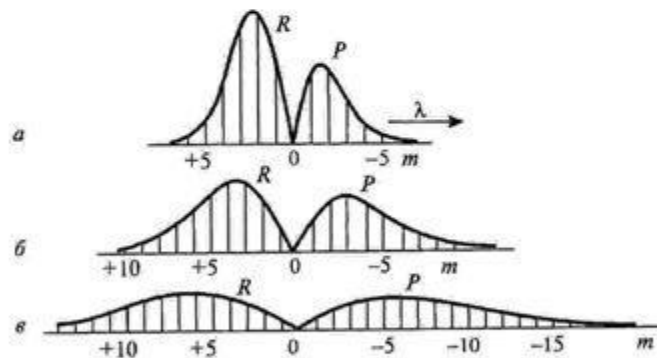
$$\Delta j = \pm 1$$



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



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

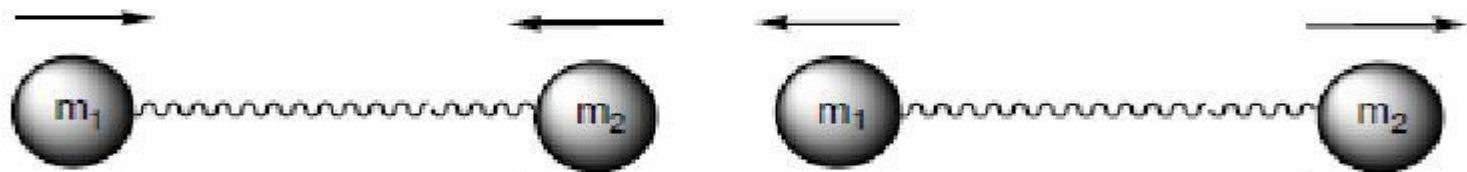


Распределение интенсивностей в колебательно-вращательном спектре HCl при разных температурах: *a* — 100 К, *b* — 300 К, *c* — 1000 К.

Извлекаемая информация:

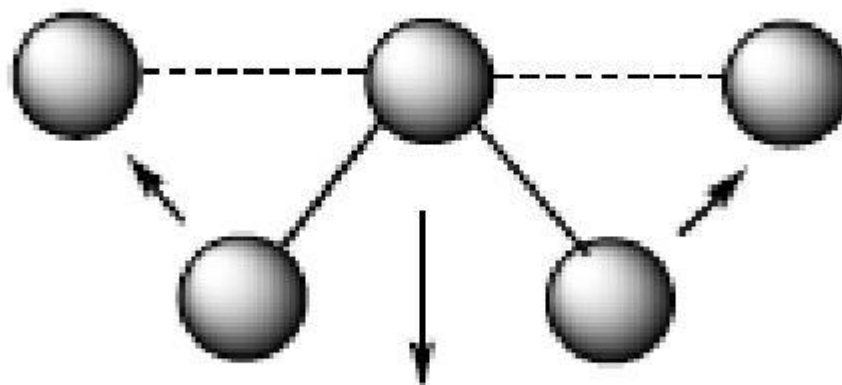
- Диаграмма энергетических уровней
- Энергия диссоциации связи
- Константа жесткости связи
- Длина связи
- Момент инерции молекулы (2-х атом.)

## Валентное симметричное колебание





## Деформационное колебание

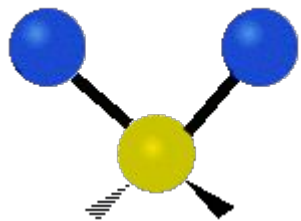


# Колебательная спектроскопия

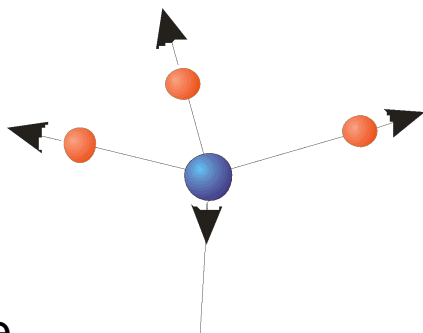
## ИК-спектроскопия. Колебания.

Правило отбора:

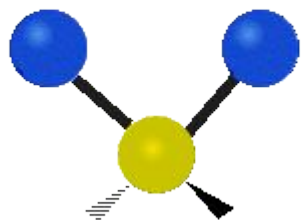
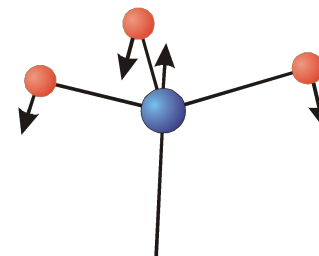
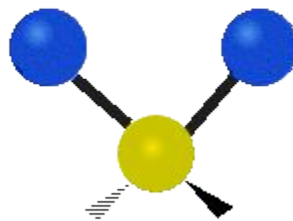
Проявляются колебания, приводящие к изменению дипольного момента молекулы.



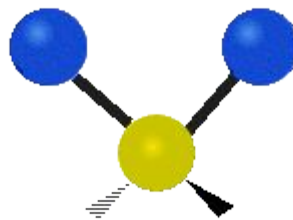
Валентное симметричное ( $\nu(s)$ )



Деформационное симметричное ( $\delta(s)$ )



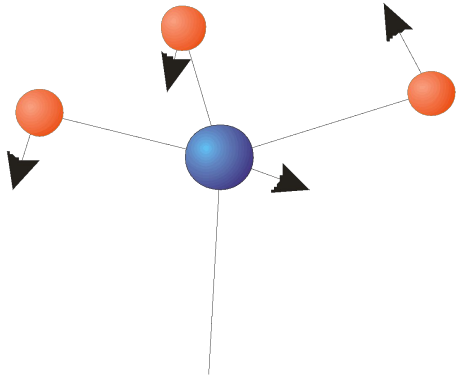
Валентное антисимметричное ( $\nu(as)$ ,  $\nu(a)$ )



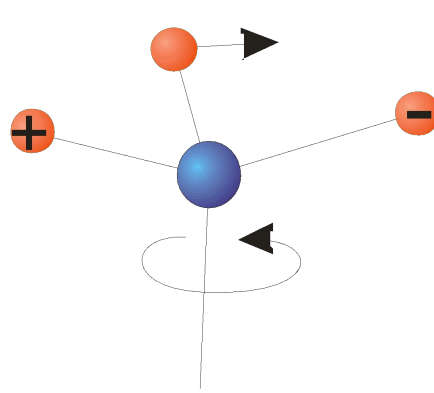
Деформационное антисимметричное ( $\delta(as)$ )

# Колебательная спектроскопия

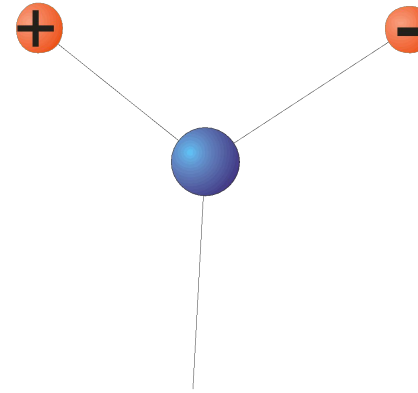
ИК-спектроскопия. Колебания.



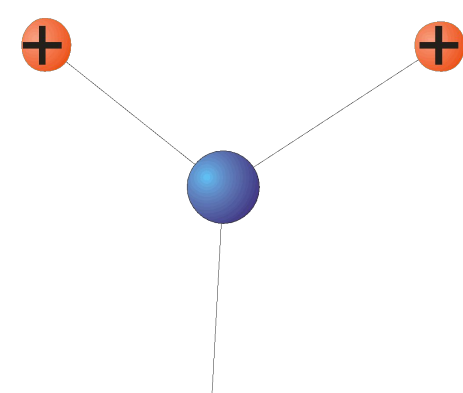
Маятниковое  
( $\rho$ )



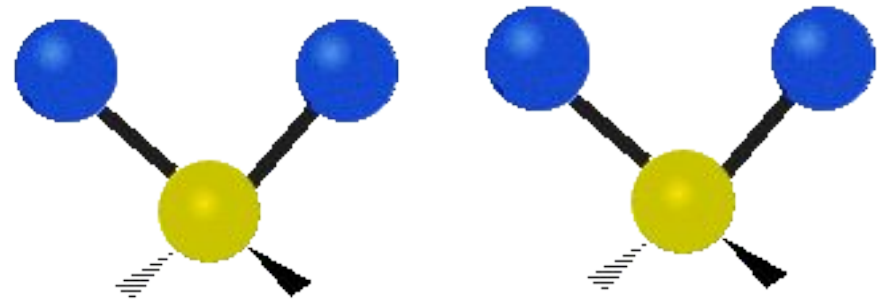
Крутильное  
( $\tau$ )



Крутильно-  
деформационное  
( $\tau$ )



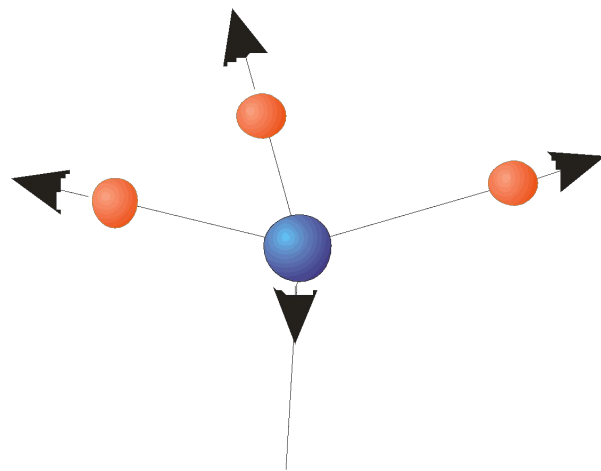
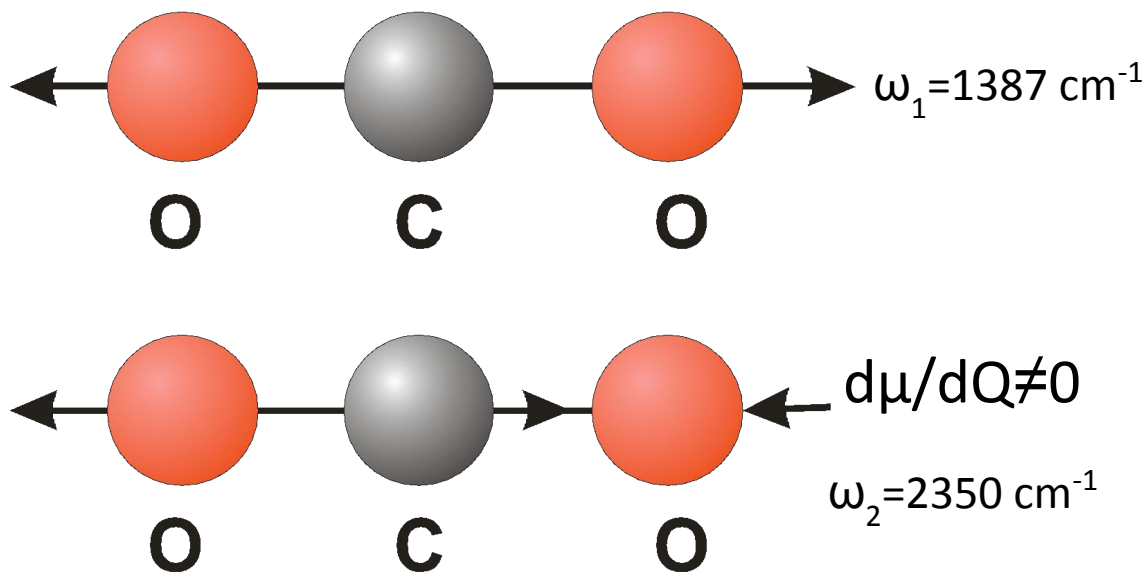
Деформационно-  
веерное  
( $\omega$ )



# 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,...

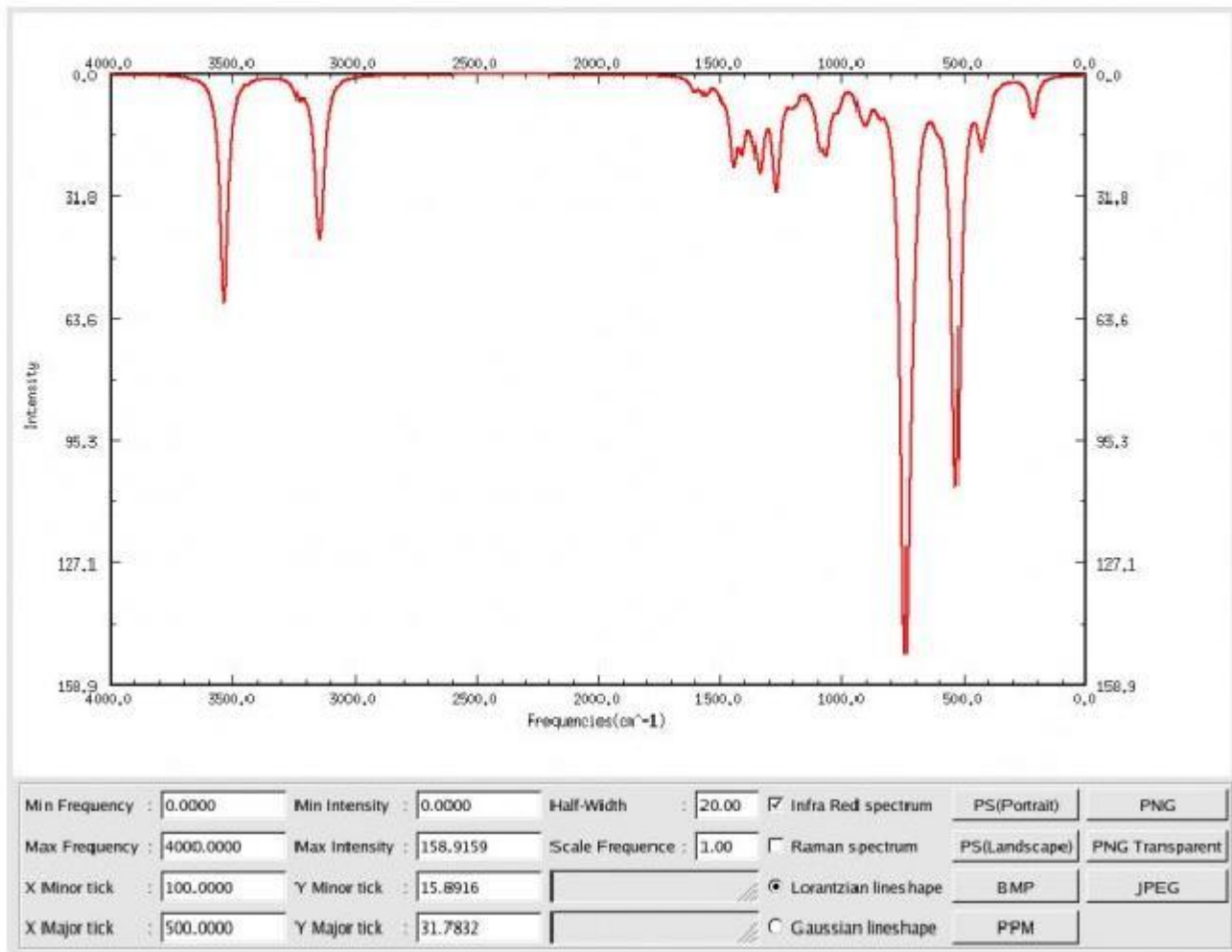
Колебания  
C≡C,  
C≡N,...

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 ( $\text{см}^{-1}$ ) или в микрометрах ( $\text{мкм}$ ).

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  $25 \text{ см}^{-1}$ .



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.

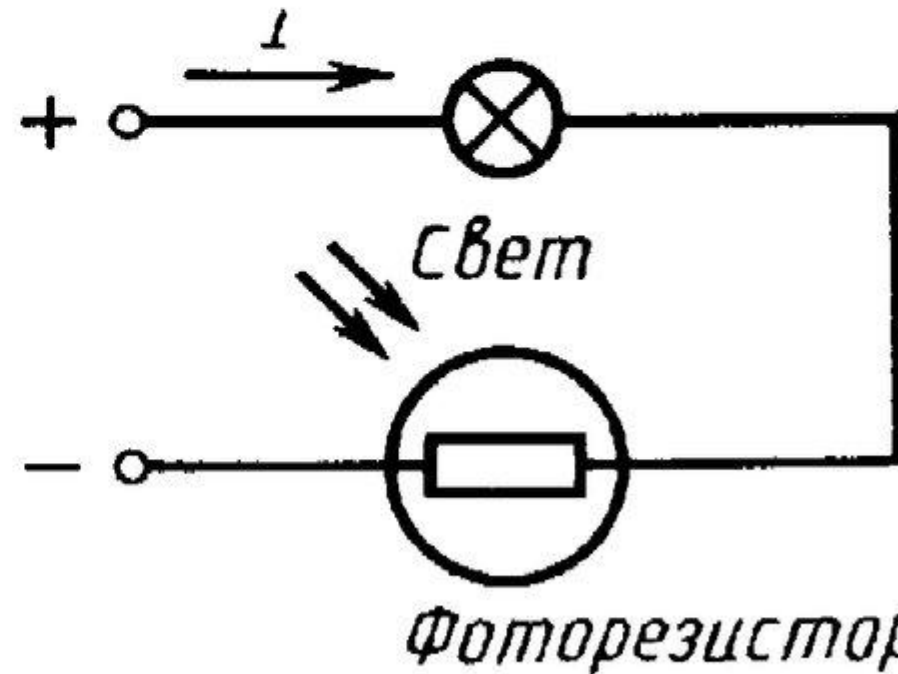
**Фотонные** детекторы - полупроводниковые устройства, в которых электрон может поглотить квант инфракрасного излучения и перейти в зону проводимости, внося свой вклад в электропроводность.

**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.

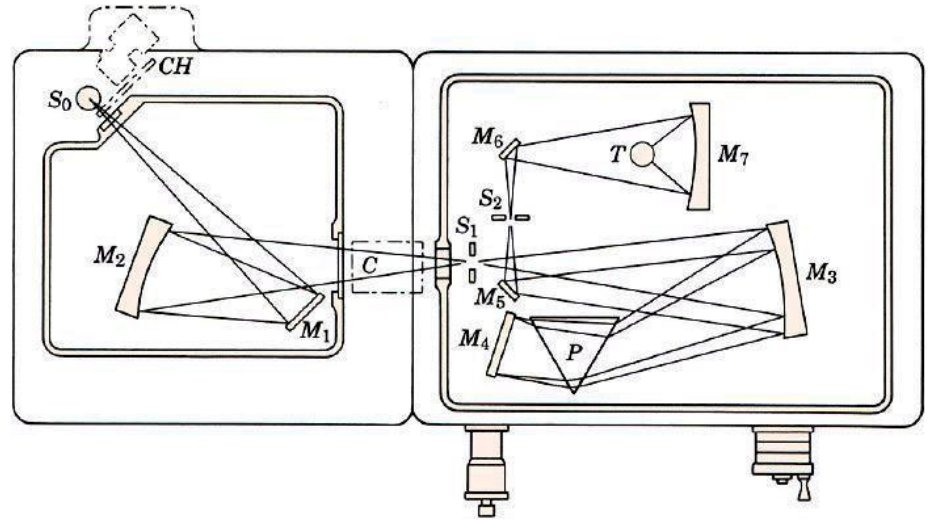
Ранее лабораторными источниками инфракрасного излучения служили исключительно раскаленные тела либо электрические разряды в газах. Сейчас на основе твердотельных молекулярных газовых лазеров созданы современные источники инфракрасного излучения с регулируемой или фиксированной частотой. Для регистрации 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





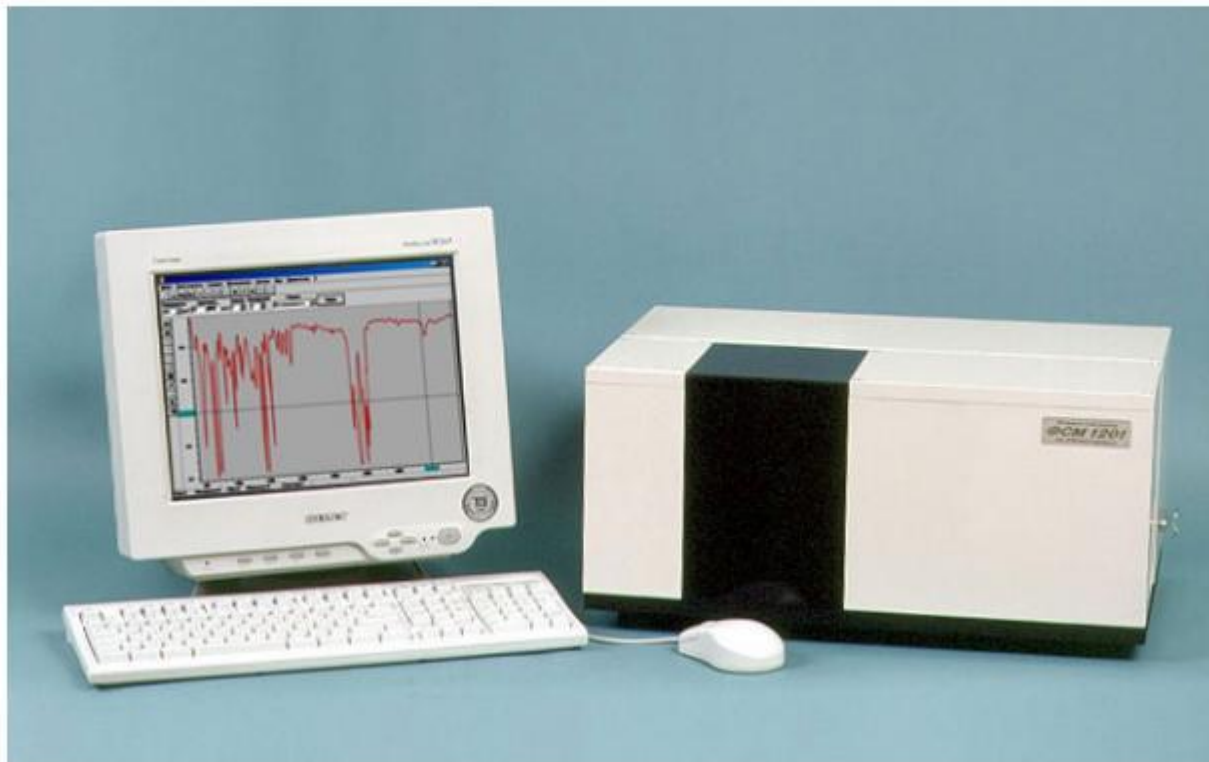
# Колебательная спектроскопия

## 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



Кювета жидкостная разборная



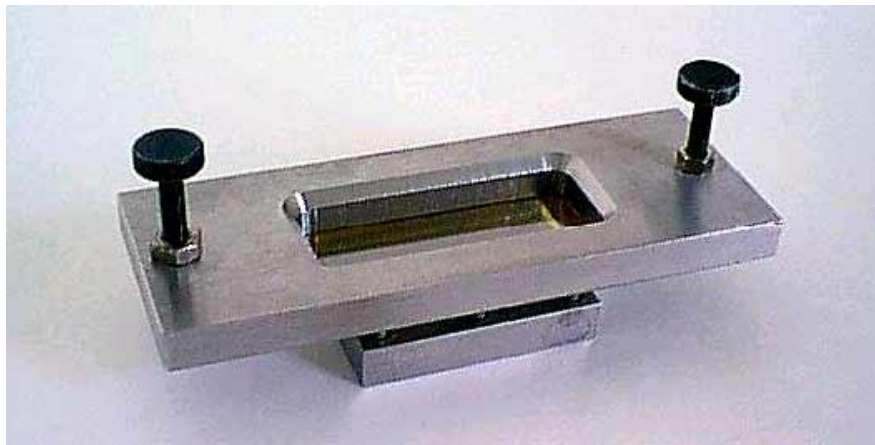
Приставка для измерения пропускания пластин

# Колебательная спектроскопия

## ИК-спектроскопия. Аксессуары.



Приставка однократного нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО)



Приставка многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО)



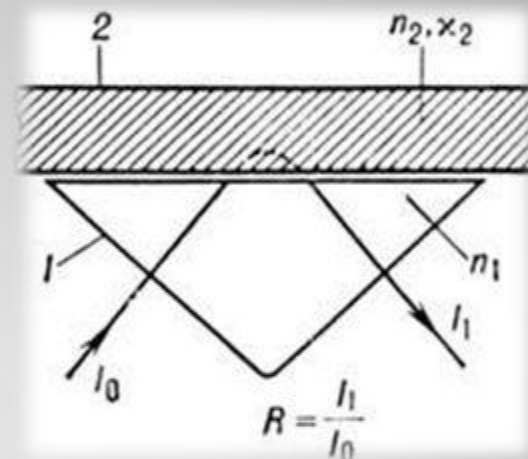
Приставка зеркального отражения ПЗО

# ИК-спектроскопия

## Аксессуары.



Приставка однократного нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО)



Приставка многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО)



# Колебательная спектроскопия

## ИК-спектроскопия. Техника эксперимента

