

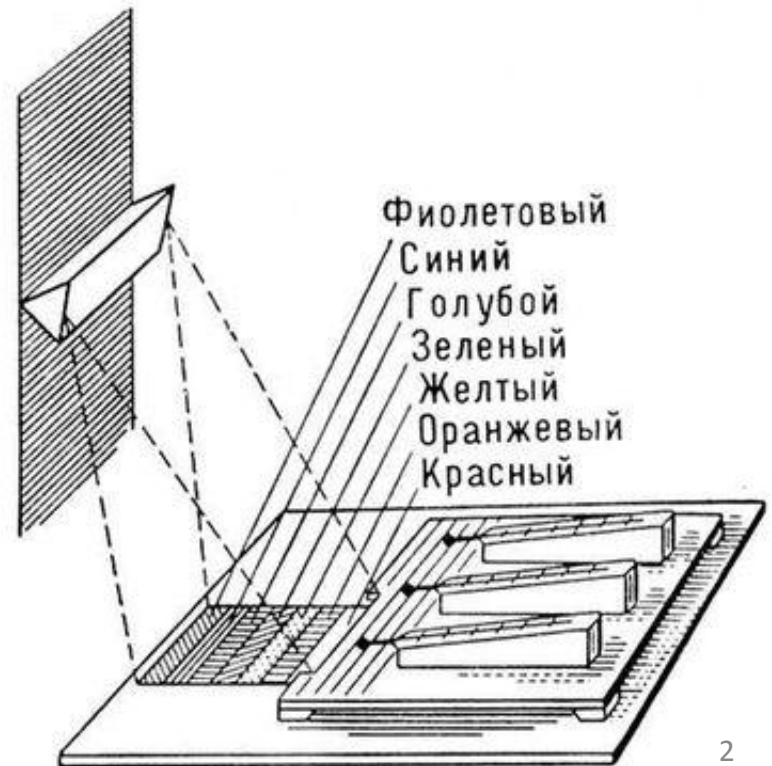
ИК- и КР-спектроскопия

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

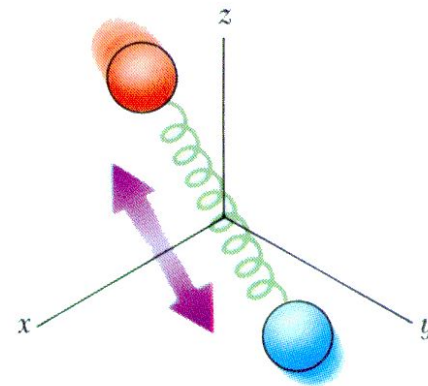
- Электронные переходы - УФ и видимый диапазон
- Колебательные переходы - ближняя и средняя ИК-области, КР
- Вращательные переходы - дальняя ИК-область

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 ν_0 , которая зависит от силовой постоянной связи K и приведенной массы μ



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

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

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

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

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 ν_i — энергия и частота i — го нормального колебания; p — число нормальных колебаний

Колебательные спектры:

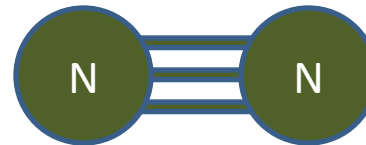
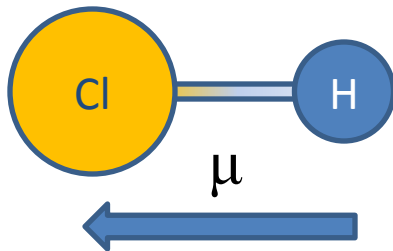
- Инфракрасные спектры (ИК-спектроскопия) – спектры поглощения в инфракрасной области
- Спектры комбинационного рассеяния (КР-спектроскопия): возникают при облучении вещества монохроматическим светом УФ- или видимого диапазона.

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

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

ИК поглощение

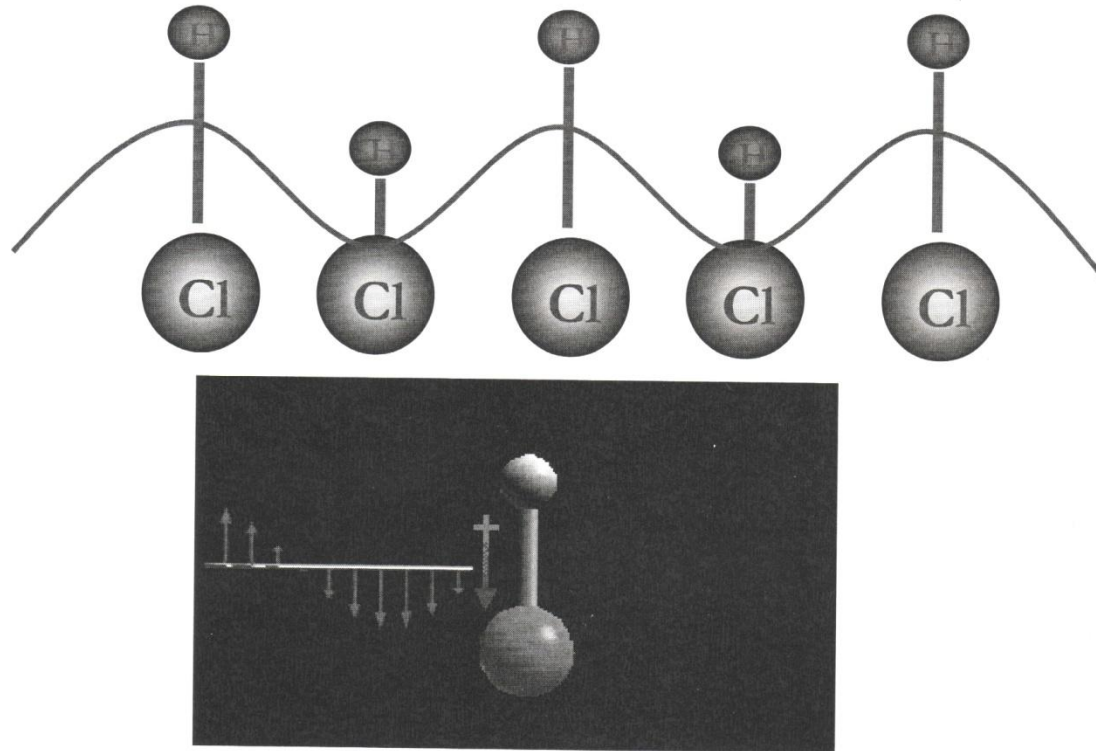
Для проявления поглощения ИК излучения веществом необходимо наличие **дипольного момента**



Правила отбора для ИК активного колебания:

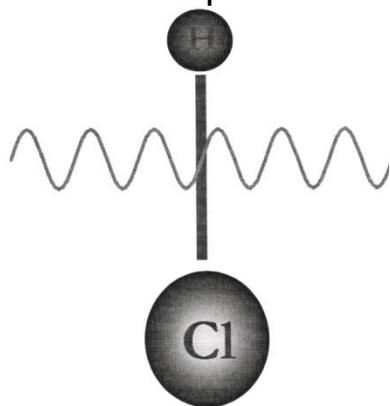
1. Частота излучения должна быть идентична частоте колебания
2. Дипольный момент молекулы должен меняться в течение колебания
3. Направление дипольного момента должен совпадать с направлением электромагнитной волны

ИК- спектроскопия

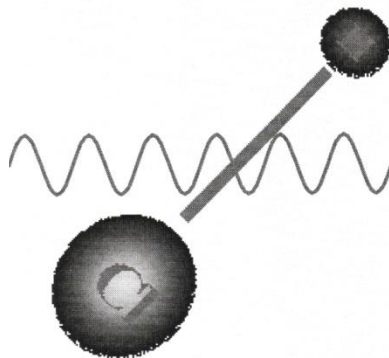


ИК- спектроскопия

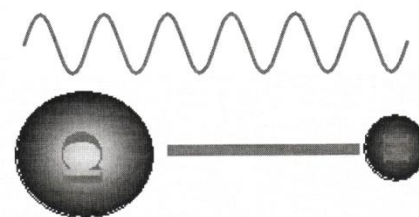
Максимально
е
поглощение



Поглощение
имеется



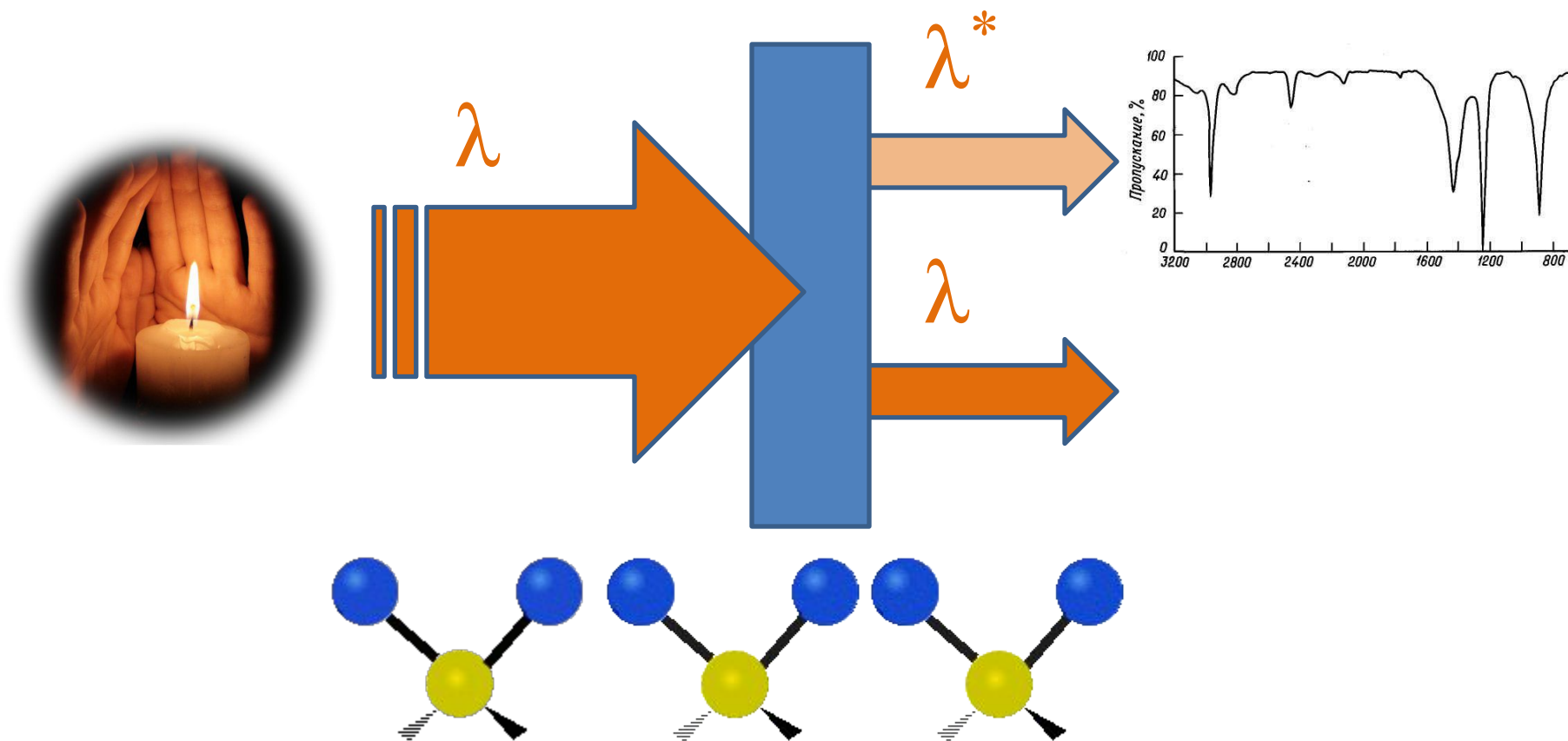
Поглощени
е
отсутствует



КР-спектры:

- активны нормальные колебания, при которых изменяется поляризуемость молекулы
- наиболее интенсивные полосы присущи неполярным молекулам с ковалентными связями (H_2 , O_2 , Cl_2)

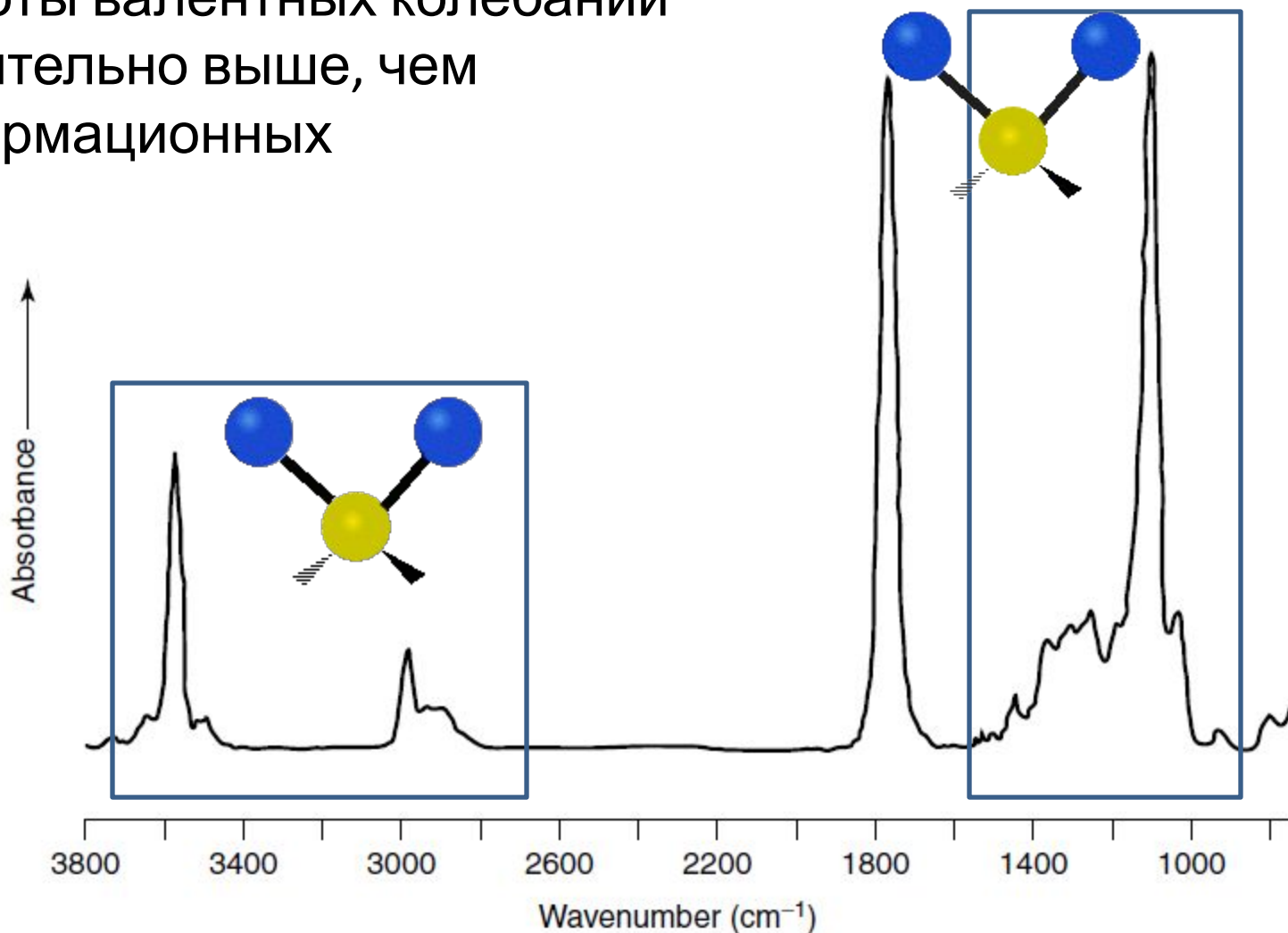
Взаимодействие излучения с веществом



Валентные и деформационные колебания

ИК- спектроскопия

Частоты валентных колебаний
значительно выше, чем
деформационных



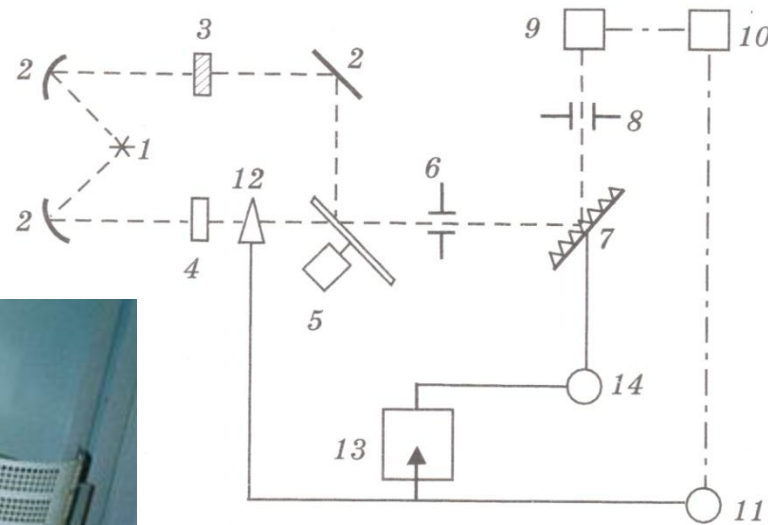
Колебательная спектроскопия

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



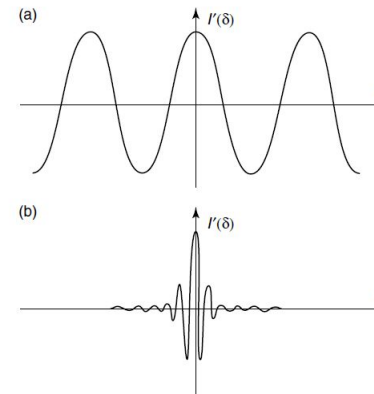
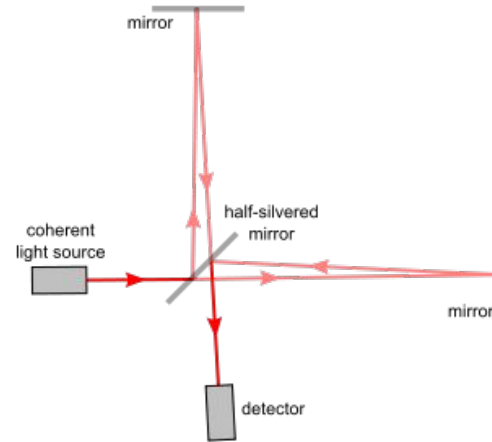
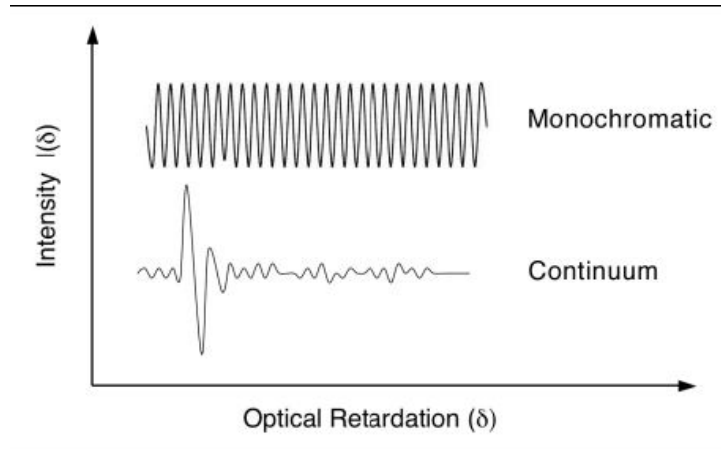
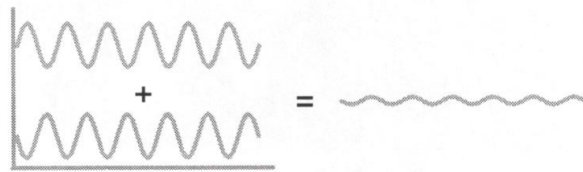
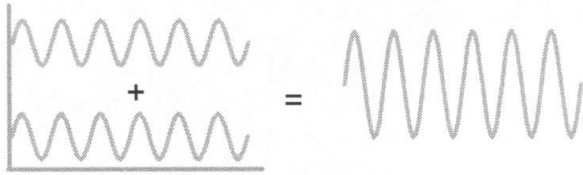
Монохроматор:
6, 8 – коллиматоры; 7 -
дифракционная
решетка; 14 – устройство
управления

ИК Фурье- спектроскопия

Достоинства ИК Фурье спектроскопии:

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

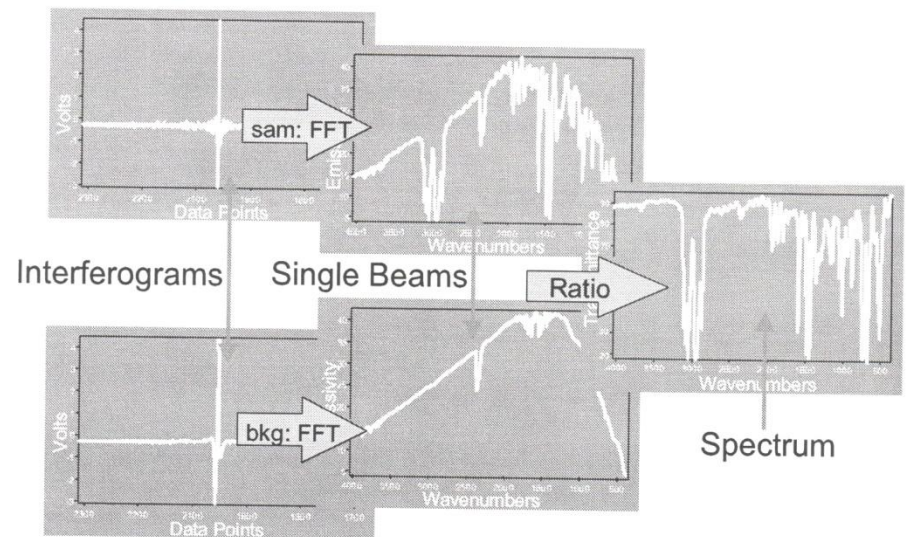
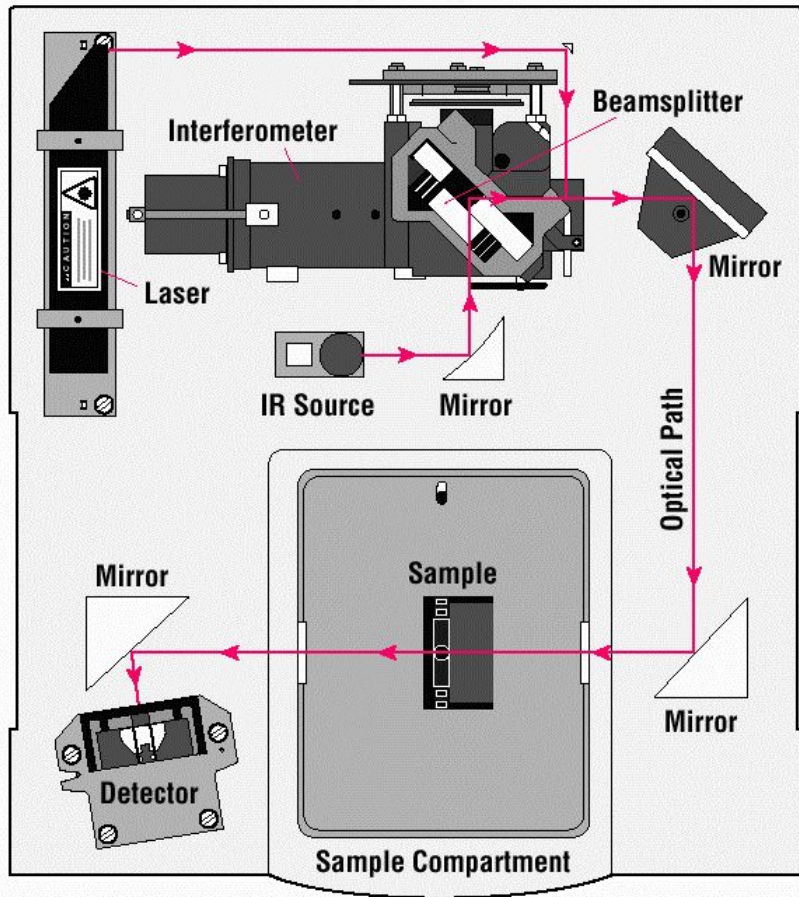
ИК Фурье- спектроскопия



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, CaF₂

- 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⁻¹

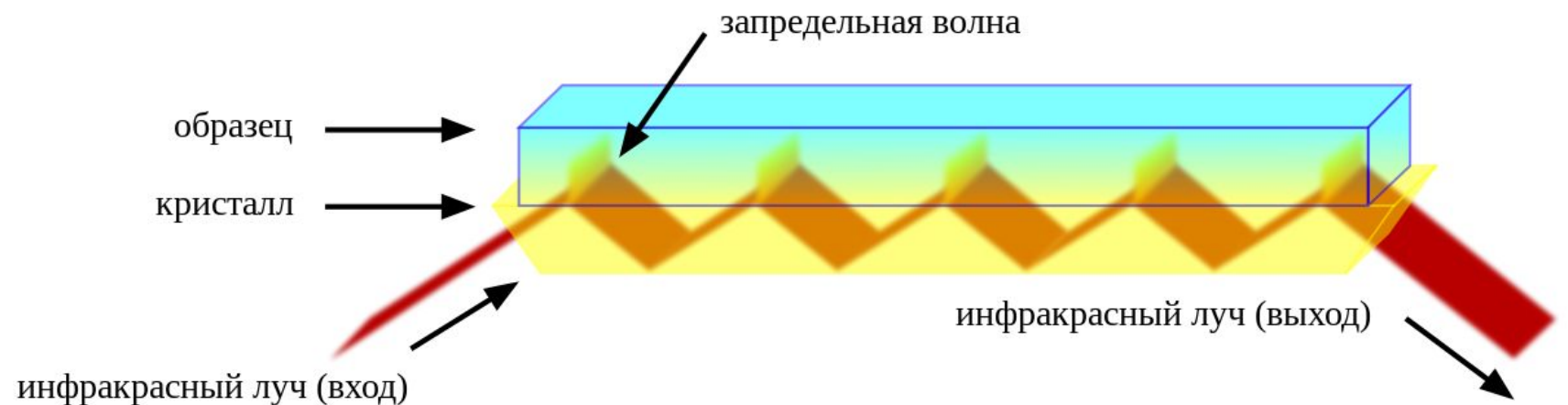
KBr не поглощает в области выше 400 см⁻¹

Методы регистрации ИК спектров:

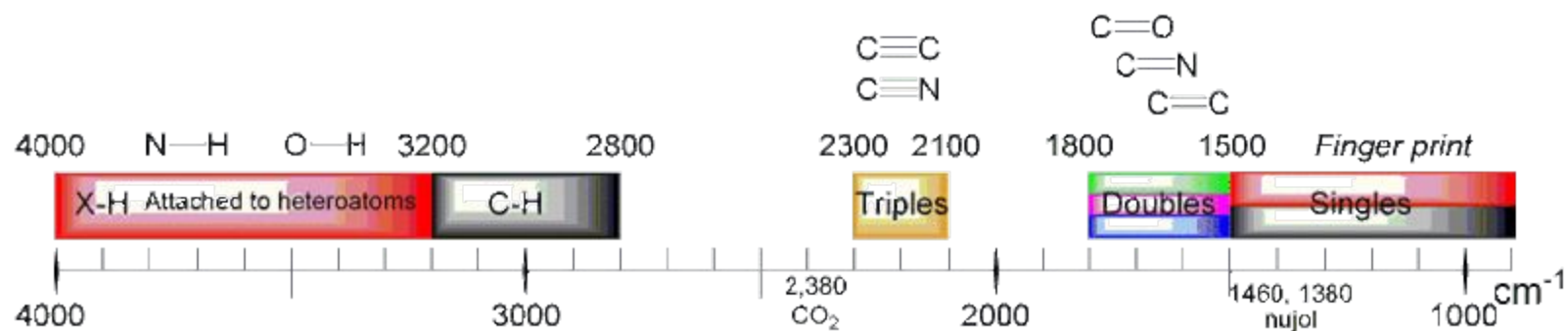
1. Пропускание – газообразные, жидкие и твердые вещества
2. Нарушение полного внутреннего отражения (ATR) – жидкие и твердые вещества, гели, пасты, суспензии
3. Диффузное отражение – порошки
4. Отражение от поверхности – пленки, покрытия

Нарушенное полное внутреннее отражение (ATR)

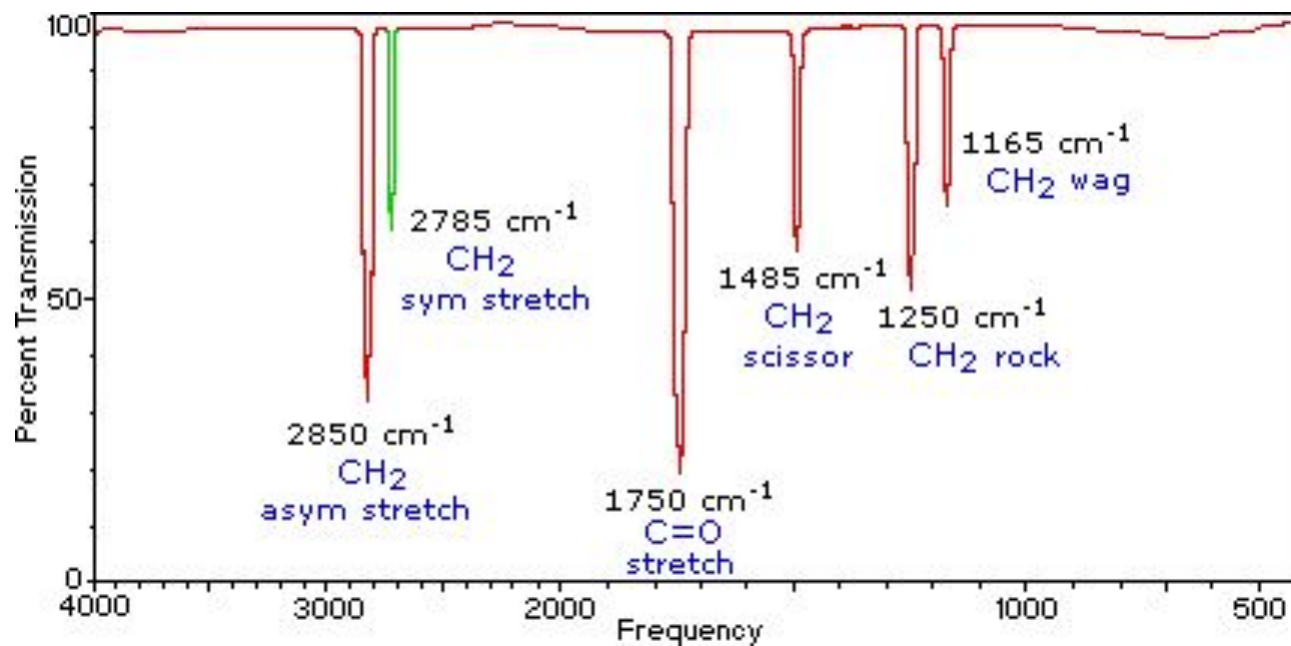
Метод основан на отражении пучка на границе раздела двух фаз. Излучение на небольшую глубину проникает в фазу образца, где частично поглощается. Явление повторяется, в результате получается некое подобие спектра поглощения

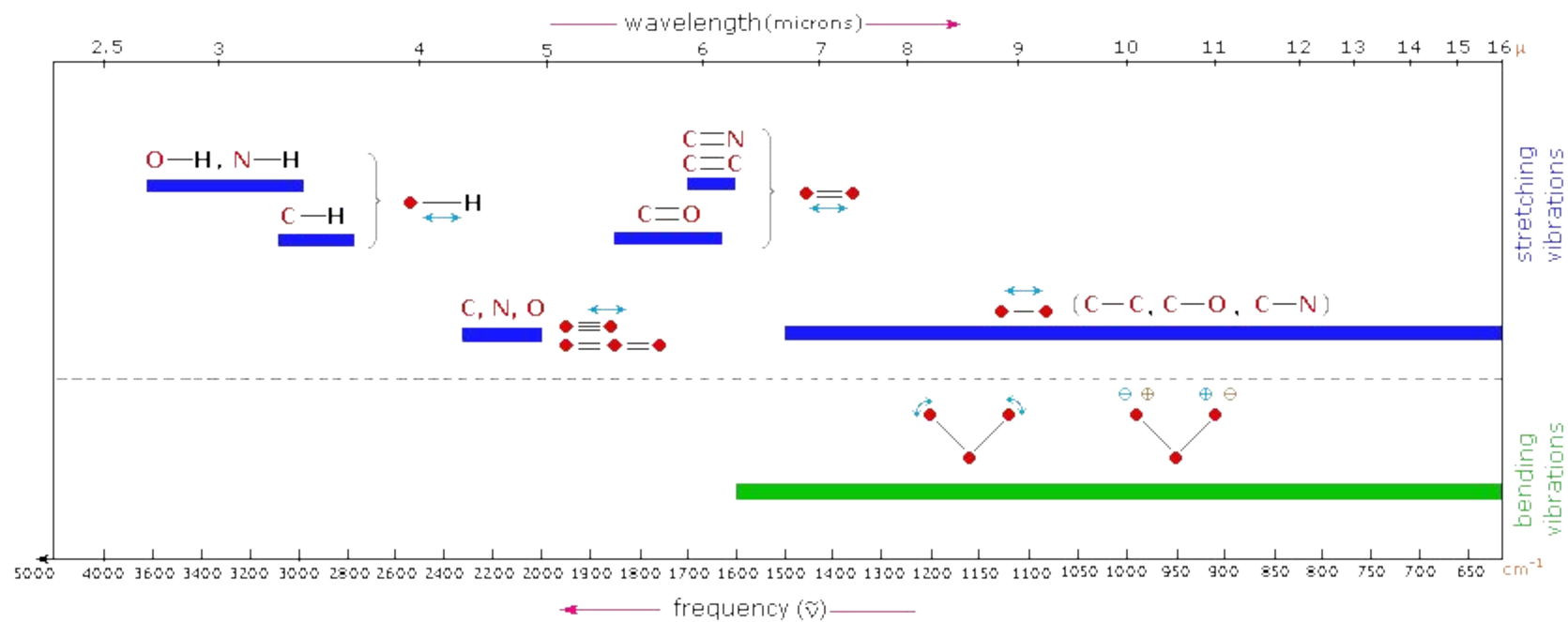


Характеристические частоты

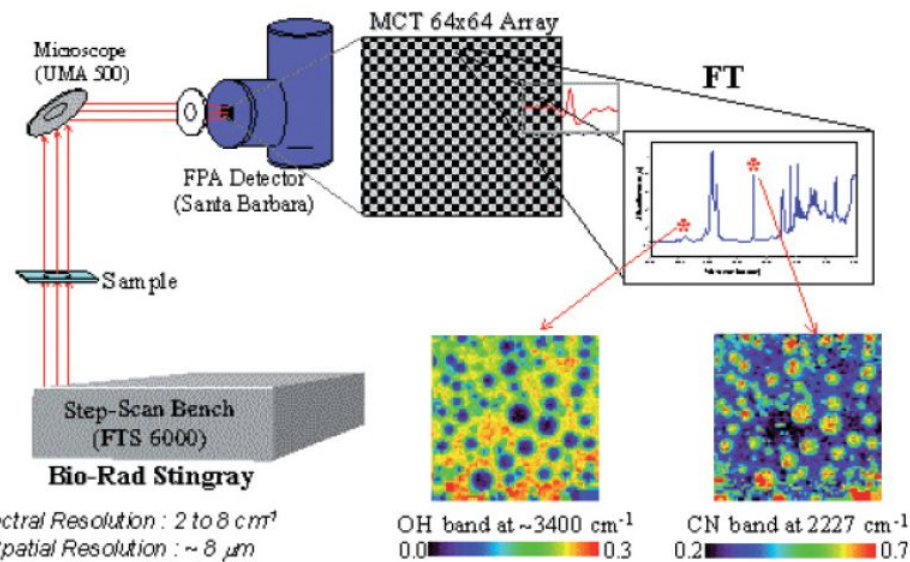
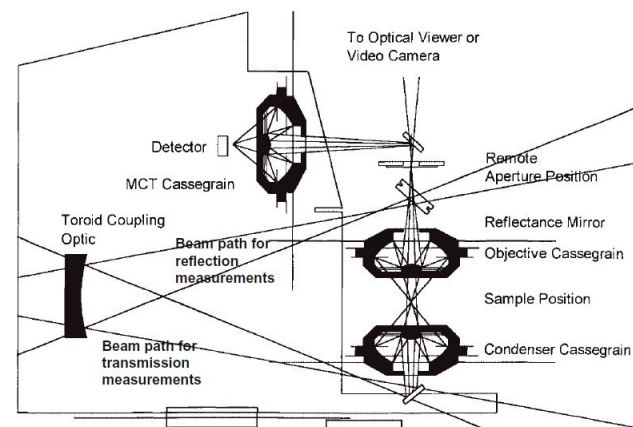
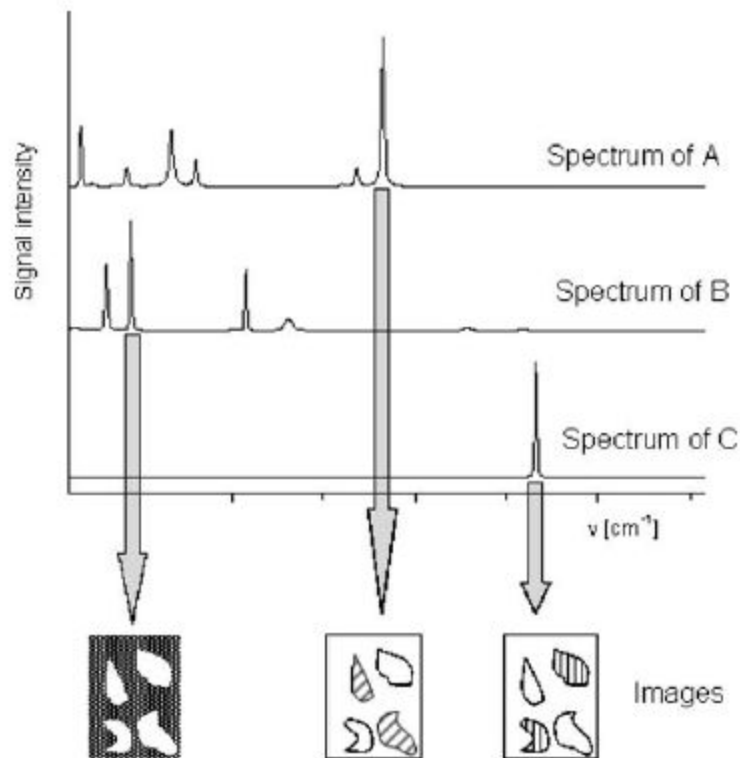


ИК- спектр поглощения газовой фазы
формальдегида
 $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$





ИК - микроспектроскопия



Spectral Resolution : 2 to 8 cm⁻¹
 Spatial Resolution : ~ 8 μ m
 Collection Time : 100 s to 2 Hrs.