

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего профессионального образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

«Утверждаю»

Директор-проректор ФТИ

\_\_\_\_\_ О.Ю. Долматов

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2012 г.

## **ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ РЕДКИХ И РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Методические указания

к проведению лабораторных работ по курсу «Физико-химические методы анализа» для магистров, обучающихся по программе «Технология материалов современной энергетики» и для студентов, обучающихся по специальности 240601 «Химическая технология материалов современной энергетики»

Томск 2012

УДК 535-15:543.421/424

Инфракрасная спектроскопия редких и рассеянных элементов. Методические указания к проведению лабораторных работ по курсу «Физико-химические методы анализа» для магистров, обучающихся по программе «Технология материалов современной энергетики» и для студентов, обучающихся по специальности 240601 «Химическая технология материалов современной энергетики»

Томск: Изд-во ТПУ, 2012. – 20 с.

Составители: Егоров Н.Б.  
Шагалов В.В.

Рецензент: Амелина Г.Н.

Методические указания рассмотрены и рекомендованы к изданию методическим семинаром кафедры ХТРЭ ФТИ.

Зав. кафедрой ХТРЭ, д.т.н. \_\_\_\_\_ А.Н. Дьяченко

*Цель работы.* Ознакомление с теоретическими вопросами инфракрасной спектроскопии, аппаратурой, методикой получения и расшифровки колебательных спектров.

## ВВЕДЕНИЕ

Среди многообразных физических методов, которые применяются при исследовании химических соединений, количественного и качественного анализа в химии, большой интерес представляет взаимодействие вещества с электромагнитным излучением. Электромагнитное излучение при взаимодействии с веществом может вызывать в нем процессы разнообразной физической природы. Общий характер этих процессов зависит от энергии фотонов. Весь диапазон энергий электромагнитного излучения можно разделить на области, соответствующие тому или иному физическому процессу.

Таблица 1 Области энергий электромагнитного излучения и соответствующие им методы анализа

Область, метод	Характеристика энергии		Процесс	Объект
	$\lambda$ , м	Другие величины		
Радиочастотная (ЯМР, ЭПР)	$10^1 - 10^{-1}$	$\nu$ : 10 МГц – 1 ГГц	Изменение спинов ядер и электронов	молекула
Микроволновая	$10^{-1} - 10^{-3}$	$1/\lambda$ : 0,1 – 10 см <sup>-1</sup> $\nu$ : 3-300 ГГц	Изменение вращательных состояний	молекула (газы)
Оптическая, инфракрасная (ИК, КР)	$10^{-3} - 10^{-6}$	$1/\lambda$ : 10 – 13000 см <sup>-1</sup> $\nu$ : 150 ГГц-400 ТГц	Изменение колебательных состояний	молекула
Оптическая, видимая, УФ	$10^{-6} - 10^{-8}$	Видимая: $\lambda=750-400$ нм; $\nu$ : 400-800 ТГц УФ: $\lambda=400 - 200$ нм; $\nu$ : 800ТГц-100 ПГц	Изменение состояний валентных электронов	молекула, атом
Рентгеновская	$10^{-8} - 10^{-10}$	$\nu$ : 30 ПГц-300 ЭГц E: 0,1 - 100 кэВ	Изменение состояний внутренних электронов	молекула, атом
Гамма – излучение (ядерно – физические)	$10^{-10} - 10^{-13}$	$\nu$ : >30 ЭГц E: 0,01 - 10 МэВ	Ядерные реакции	молекула, атом

В табл. 1 указаны основные области электромагнитного излучения, используемые в химическом анализе, диапазоны величин, характеризующих энергию фотонов, характер соответствующих физических процессов и объектов анализа.

Колебательные спектры молекул экспериментально изучаются методами инфракрасной (ИК) спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света. Эти спектры связаны с переходами между колебательными энергетическими состояниями, т.е. колебаниями атомных ядер относительно равновесных положений.

Любая молекула имеет свой, только ей присущий колебательный спектр, состоящий из набора полос разной частоты и интенсивности. Поэтому колебательный спектр вещества является его индивидуальной характеристикой (часто ИК - спектры называют даже «отпечатком пальцев» молекулы) и может использоваться для идентификации вещества.

Колебательная спектроскопия занимает важное место в исследовании молекулярной структуры химических соединений. Этот метод позволяет установить характер атомных группировок, их содержание, получить данные о содержании функциональных групп, особенно тех, которые не могут быть охарактеризованы химическими методами, установить природу химической связи, изучать кинетику химических реакций, выяснить природу водородных связей и др.

Достоинством методов колебательной спектроскопии является то, что они допускают исследование практически любого неорганического или органического вещества в любом агрегатном состоянии – газе, жидкости, растворах, кристаллах или аморфной фазе.

По нижнему пределу количественного определения методы ИК и КР спектроскопии в обычном аппаратном оформлении уступают некоторым другим физическим методам, но использование новейших Фурье – спектрометров позволяет повысить концентрационную чувствительность во много раз.

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИК – СПЕКТРОСКОПИИ

### 1. Основные понятия

Совокупность всевозможных энергетических переходов в молекуле, сопровождаемых поглощением (излучением) электромагнитного излучения образует спектр.

Электромагнитное излучение может быть охарактеризовано либо волновыми, либо энергетическими параметрами. Волновой параметр выражается длиной волны или частотой колебания, которые связаны между собой уравнением

$$\nu(\text{с}^{-1}) = \frac{c(\text{см} / \text{с})}{\lambda(\text{см})} \quad (1)$$

где  $c$  - скорость света,  $\lambda$  - длина волны

Часто употребляют волновое число, измеряемое в обратных сантиметрах ( $\text{см}^{-1}$ ):

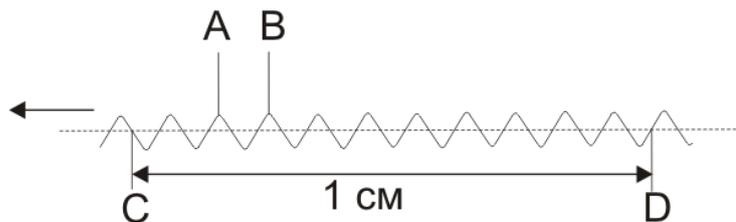


Рис. 1 Длина волны соответствует расстоянию АВ; волновое число – число волн, проходящееся на 1 см, CD; частота – число волн, проходящих через фиксированную точку С в единицу времени

$$\omega(\text{см}^{-1}) = \frac{1}{\lambda(\text{см})} \quad (2)$$

Наглядно связь использующихся в ИК-спектроскопии величин представлена на рис. 1.

При описании полос поглощения пользуются различными единицами. Волновое число  $\omega$ , используемое чаще всего, имеет размерность  $\text{см}^{-1}$  и определяется уравнением (2);  $\lambda$  также выражается в разных единицах. Они связаны между собой следующим образом:  $1 \text{ см} = 10^8 \text{ \AA}$  (ангстремы) =  $10^7 \text{ нм}$  (нанометры) =  $10^4 \text{ мкм}$  (микрометры) =  $10^7 \text{ ммкм}$  (миллимикрометры)

Инфракрасная область спектра подразделяется на несколько диапазонов согласно применяемым оптическим материалам, которые должны быть прозрачны в данной области спектра: область 1) 0,8-2 мкм - ближняя инфракрасная область, материал оптики кварц и стекло 2) область 2-40 мкм - средняя (фундаментальная) инфракрасная область, используется солевая оптика (LiF, NaCl, KBr, CsI), область имеет чрезвычайно большое значение при исследовании органических соединений (в современных приборах солевая оптика заменена дифракционными решетками); 3) область до 200 мкм - далекая инфракрасная область, область имеет значение при исследовании неорганических соединений. Исследуется при помощи дифракционных решеток.

При исследовании химических соединений обычно используют поглощение инфракрасного излучения в области 2-50 мкм ( $5000\text{-}200 \text{ см}^{-1}$ ).

## 2. Поглощение ИК-излучения веществом

В двухатомной молекуле АВ атомы А и В удерживаются в определенном положении весьма прочно, однако не совсем жестко. В молекуле могут происходить следующие типы движений 1) поступательное движение молекулы как целого, которое может рассматриваться как движение центра масс; 2) вращение молекулы вокруг центра масс; 3) колебание отдельных атомов, происходящие таким образом, что положение центра масс не изменяется и молекула не вращается; 4) движение электронов в молекуле; 5) вращение электронов и ядер атомов вокруг своих осей (спины электронов и ядер).

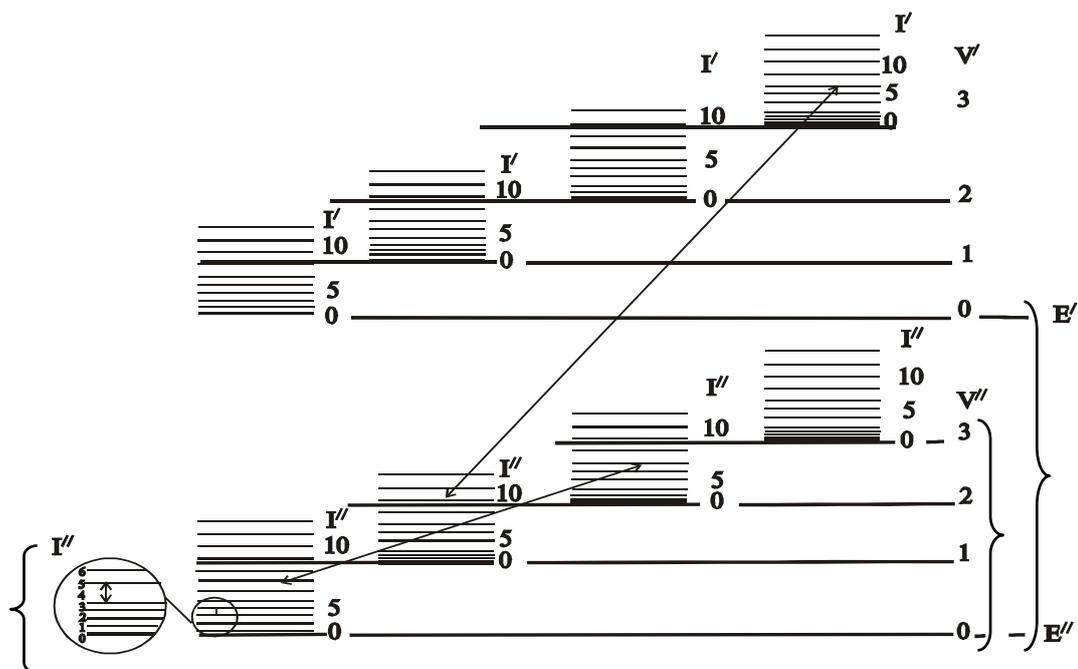


Рис. 2 Схема энергетических состояний двухатомной молекулы:  $E_e$  – различные электронные состояния;  $E_v$  – различные колебательные состояния;  $E_r$  – различные вращательные состояния;  $\nu_{e,v,r}$  – переходы, соответствующие электронно-колебательно-вращательному спектру;  $\nu_{v,r}$  – переходы, соответствующие колебательно-вращательному спектру;  $\nu_r$  – переходы, соответствующие вращательному спектру

Таким образом, полная энергия молекулы является суммой поступательной, вращательной, колебательной и электронной энергий:

$$\Delta E = E_{\text{пост}} + E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вр}} \quad (3)$$

Поступательная энергия мало влияет на молекулярные спектры. Относительные энергии трех различных молекулярных состояний для двухатомной молекулы представлены на рис. 2. Разница между вращательными уровнями составляет сотые доли эВ, между колебательными уровнями – десятые доли эВ и между электронными уровнями – единицы эВ.

Молекула, состоящая из  $n$  атомов, имеет  $3n$  степеней свободы, три из которых относятся к поступательному, три к вращательному (две – в случае линейных молекул), а остальные  $3n - 6$  (или  $3n - 5$  в линейных молекулах) – к колебательному движению.

Колебательные движения в молекуле называются нормальными (собственными или фундаментальными) колебаниями или нормальными модами. Эти колебания совершаются при отсутствии внешнего воздействия за счёт первоначально накопленной энергии (вследствие наличия начального смещения или начальной скорости). Они представляют собой независимые повторяющиеся смещения атомов, при которых положение центра масс не меняется, причем все атомы колеблются в фазе с одной и той же частотой.

Нормальные колебания совершаются с некоторой частотой  $\nu$ , определяемой массами обоих атомов и упругими силами связей:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{\kappa(m+M)}{mM}}, \quad (4)$$

где  $c$  – скорость света;  $\kappa$  - силовая постоянная (сила связи или порядок связи, соответствующая упругой постоянной Гука);  $m$  и  $M$  – массы атомов.

Амплитуда колебаний увеличивается при поглощении молекулой энергии. ИК-излучение, вследствие малой энергоёмкости, не затрагивает электроны в молекуле, поэтому с ИК-спектроскопией напрямую связаны случаи вращательного и колебательного движения. Причем чисто колебательных спектров не существует, так как молекулы в основном и возбужденном колебательном состояниях распределены по ряду вращательных состояний, и при переходе молекулы из одного колебательного состояния в другое одновременно происходит изменение их вращательных состояний. Поэтому при рассмотрении колебательных переходов необходимо учитывать вращательные состояния.

Способность вещества поглощать энергию ИК-излучения зависит от суммарного изменения дипольного момента молекулы при вращении и колебании, т.е. поглощать ИК-излучение может лишь молекула, обладающая электрическим дипольным моментом, величина или направление которого изменяется в процессе колебания и вращении. Дипольный момент означает несовпадение центров тяжести положительных и отрицательных зарядов в молекуле, т. е. электрическую асимметрию молекулы.

Таким образом, не все молекулы способны поглощать инфракрасное излучение. Молекулы, имеющие центр симметрии, например молекулы типа  $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $O_2$  и им подобные, лишены дипольного момента и не приобретают его в процессе колебания и, следовательно, в инфракрасном спектре не активны.

Энергетические уровни молекулы строго квантованы (т.е. имеют определенные дискретные значения, соответствующие устойчивым (стационарным) состояниям системы) и поэтому молекула поглощает только те частоты ИК-излучения, энергия которых соответствует разностям между двумя уровнями энергии связи. Следовательно, возрастание амплитуды колебания происходит не постепенно, а скачкообразно. Разность энергий состояний, между которыми происходит переход, равна согласно соотношению Бора

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = hc\omega \quad (2)$$

где  $h$  - постоянная Планка ( $6,623 \cdot 10^{-27}$  эрг·с/молекула);  $\nu$  - частота измерения ( $c^{-1}$ );  $\omega$  - волновое число ( $cm^{-1}$ );  $E_2$  и  $E_1$  - энергии системы в конечном и начальном состояниях (эрг/молекула).

Уравнение (2) справедливо не только для ИК-области, а для всех областей электромагнитного спектра.

Таким образом, колебательно-вращательный спектр вещества наблюдается при поглощении им ИК - излучения, когда в результате взаимодействия с фотонами  $h\nu$  происходят изменения колебательно-вращательных состояний, т.е. увеличиваются амплитуды колебания связей, при этом молекулы переходят на другие уровни энергии.

Колебательно-вращательный спектр определяется строением молекулы и состоит из отдельных полос. Число и частоты полос в спектре зависят: а) от числа образующих молекулу атомов; б) масс атомных ядер; в) геометрии и симметрии равновесной ядерной конфигурации; г) потенциального поля внутри молекулярных сил. Интенсивность полос в спектре определяется электрическими свойствами молекулы: электрическим дипольным моментом и поляризуемостью, а также их изменением в процессе колебаний.

Экспериментальные исследования большого числа молекул, обладающих одними и теми же химическими группами, показали, что, независимо от изменений в остальной части молекулы, эти одинаковые группы поглощают в узком интервале частот. Такие частоты получили название *характеристических или групповых*.

Существование характеристических частот можно объяснить следующим образом. Колебания определенной группы атомов или связей могут быть слабо связаны с колебаниями атомов остальной части молекулы. В этом случае частота колебаний этой группы или связи зависит только от их строения и мало зависит от окружающих атомов и связей. Вследствие этого различные молекулы, содержащие данную группу атомов или связей, будут характеризоваться различными колебательными спектрами, однако в каждом из них будет присутствовать одна или несколько одинаковых или почти одинаковых частот.

Установление характеристических частот позволяет, не производя никаких расчетов, определять по спектру присутствие в молекуле различных групп и связей и тем самым установить строение молекулы.

### 3. Колебательные спектры сложных соединений

В то время, как в двухатомной молекуле возможно только одно колебательное движение, соответствующее периодическому изменению одного межъядерного расстояния, в многоатомных молекулах возможно много различных типов колебательных движений, которые определяются теми же законами.

Рассмотрим колебания трехатомных молекул на примере уранил-иона  $UO_2^{2+}$ . На рис. 3 показаны три различных типа колебаний трехатомной группы уранила при условии, что она является линейной и симметричной. Атомы колеблются в молекуле (относительно их центра масс) в направлениях, указанных стрелками.

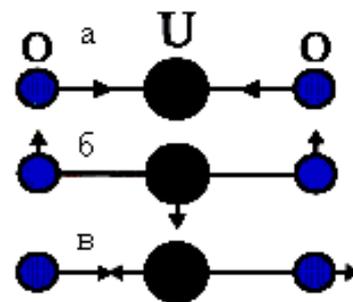


Рис. 3. Нормальные колебания линейной трехатомной молекулы, на примере уранила

а) симметричные по отношению к центру, направленные вдоль оси уранила колебания атомов кислорода при покоящемся атоме урана (рис. 3, а), т.е. при колебании меняется длина связи уран - кислород. Такие колебания принято называть полносимметричными или симметричными

валентными колебаниями и обозначать  $\nu_1$  или  $\nu_s$ . Данные колебания активны в комбинационном рассеянии света и не вызывают поглощения в инфракрасной области спектра.

б) колебания направленные перпендикулярно к линии соединяющей ядра урана и кислорода (рис. 3, б) называются *деформационными колебаниями* и обозначаются  $\nu_2$  или  $\delta$ . Деформационные колебания изменяют углы между связями. Для возникновения деформационных колебаний требуется меньше энергии, чем для валентных колебаний той же связи, поэтому деформационным колебаниям соответствуют полосы поглощения при более низких частотах.

Для  $UO_2^{2+}$  имеются два колебания  $\nu_2$  в двух взаимноперпендикулярных плоскостях. Поскольку их формы совпадают, то их частоты должны быть одинаковы, т.е. колебание является дважды вырожденным. При таких деформациях возникает дипольный момент, колебания активны при инфракрасном поглощении и не должны проявляться в комбинационном рассеянии света.

в) антисимметричные по отношению к центру уранила, направленные вдоль его связей колебания атомов (рис. 3, в) называются *валентными антисимметричными колебаниями* и обозначаются -  $\nu_3$  или  $\nu_{as}$ . Данные колебания активны при инфракрасном поглощении.

Если группа  $UO_2^{2+}$  нелинейна, все три типа колебаний активны как в инфракрасном поглощении, так и в комбинационном рассеянии света.

Линейность или изогнутость, а соответственно положение и проявление полос поглощения  $UO_2^{2+}$  в ИК-спектре зависит от внешних факторов, таких как сольватация, межмолекулярные и внутримолекулярные водородные связи, электрические эффекты близлежащих групп и др. На основании характера и величины смещений можно сделать выводы о геометрии молекул.

Таким образом, для свободного уранила имеется простая возможность спектроскопического определения его геометрии.

В таблице 2 показаны частоты колебаний группы  $UO_2^{2+}$  в различных соединениях.

Таблица 2. Частоты колебаний группы  $UO_2^{2+}$  в различных соединениях

Соединение	Частоты колебаний $UO_2^{2+}$ , см <sup>-1</sup>		
	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$
$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	865	255	941
$(NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3]$	818	277	888
$K_4[UO_2(CO_3)_3]$	810	265	880
$NaUO_2(CH_3COO)_3$	856	242, 267	931
$UO_2SO_4 \cdot 2H_2O$	855		937
$UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$	836		913
$UO_2Cl_2 \cdot 3H_2O$	867		945

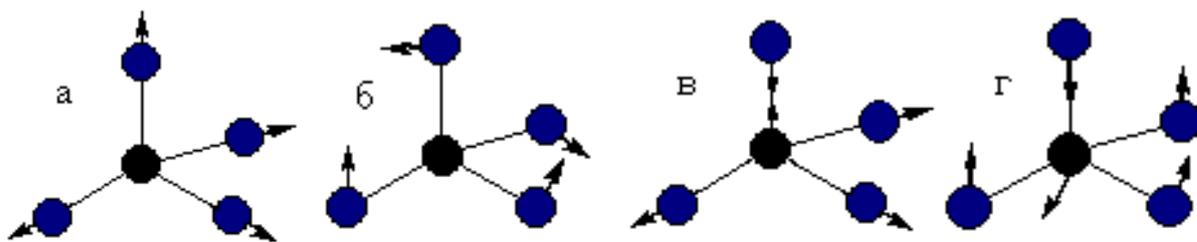


Рис. 4 Формы колебаний тетраэдрических пятиатомных анионов

Еще более сложные колебательные движения имеются у анионов треугольного и тетраэдрического строения, с которыми редкие и рассеянные элементы образуют большое количество разнообразных соединений. Формы колебаний тетраэдрических пятиатомных анионов представлены на рис. 4.

а)  $\nu_1(\nu_s)$  – невырожденное полносимметричное изменение длин валентных связей;

б)  $\nu_2(\delta_s)$  – дважды вырожденное состояние деформации противоположащих углов между связями;

в)  $\nu_3(\nu_{as})$  – трижды вырожденные антисимметричные изменения длин валентных связей;

г)  $\nu_4(\delta_{as})$  – трижды вырожденные антисимметричные изменения длины одной из связей, сопровождающиеся изменением валентных углов.

Значения частот колебаний для некоторых ряда треугольных и тетраэдрических анионов приведены в табл. 3.

Таблица 3. Основные частоты треугольных и тетраэдрических анионов,  $\text{см}^{-1}$

Анион	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$
$\text{NO}_3^-$	1050	830	1390	720
$\text{CO}_3^{2-}$	1063	879	1415	680
$\text{ClO}_4^-$	935	460	1050-1170	630
$\text{SO}_4^{2-}$	983	450	1105	611
$\text{MoO}_4^{2-}$	936	220	895	365
$\text{PO}_4^{3-}$	970	358	1080	500
$\text{VO}_4^{3-}$	870	345	825	480
$\text{SiO}_4^{4-}$	800	500	1050	625

Важной характеристикой поглощения, является также его интенсивность. Поглощение ИК излучения наблюдается только тогда, когда колебание приводит к изменению распределения заряда внутри молекул, чем больше это изменение, тем сильнее поглощение, т.е. тем выше интенсивность полосы поглощения. Следовательно, чем более полярна группа или связь, тем больше интенсивность соответствующей полосы поглощения, и наоборот – интенсивность неполярной связи равна нулю, т.е. данное колебание в ИК области неактивно и не проявляется. Кроме этого, интенсивность полосы

поглощения зависит от других факторов: от концентрации данного вещества; инструментальных причин (ширина щели прибора) и др.

В настоящее время еще не найдено универсальной постоянной для выражения интенсивности ИК поглощения. В качестве определения она обозначается: о.с. – очень сильная, с. – сильная, ср. – средняя, сл. – слабая, о. сл. – очень слабая.

### 3. Способы изображения ИК–спектров

Спектральные данные записываются как зависимость коэффициента поглощения от длины волны, т.е. выражаются с помощью двух переменных величин – фактора интенсивности и фактора длины волны. Выбор наиболее подходящих выражений для этих двух факторов зависит от условий работы, области исследования, а также от дальнейшего применения полученных величин.

Фактор интенсивности может быть выражен следующим образом:  $I/I_0$  - пропускание, доля пропущенного излучения;  $I/I_0 \cdot 100$  - пропускание, %;  $[I_0 - I/I_0] \cdot 100$  - поглощение, %;  $D = \lg I_0/I$  - оптическая плотность.

При указанных способах выражения фактор интенсивности, толщина слоя и концентрация могут быть измерены в любых единицах: толщина - в мм, см; концентрация - в весовых и объемных процентах, в г/л, мг/л, г/мл, мг/мл, моль/л и т.д.

В инфракрасной области спектра запись производится обычно в процентах пропускания или поглощения. Спектр поглощения может быть охарактеризован следующими величинами: 1) длинами волн максимумов поглощения и интенсивностью в этих максимумах; 2) длинами волн в минимумах кривой поглощения и интенсивностью в этих точках; 3) длинами волн, отвечающих перегибам кривой поглощения, и интенсивностью для этих точек.

### 4. Качественный и количественный анализ по ИК–спектрам

Определение состава смесей органических и неорганических соединений (качественный анализ) и установление концентраций компонентов смеси (количественный анализ) являются одними из важных задач ИК–спектроскопии.

Для проведения как качественного, так и количественного анализа по ИК–спектрам необходимо иметь спектры чистых компонентов. При сравнении спектра со спектром вещества, присутствие которого предполагается, находят в спектре смеси все полосы поглощения эталонного вещества. Если спектр анализируемого образца содержит все полосы поглощения эталонного вещества, можно полагать, что вещество действительно содержится в образце.

В настоящее время имеются атласы и автоматизированные картотеки спектров, с помощью которых можно отождествить любое соединение, если оно было раньше известно и для него получен колебательный спектр.

В случае ИК–спектров, так же как и в случае ультрафиолетовых (УФ) и видимых спектров (ВИ) поглощения, соотношение между пропусканием света системой и концентрацией поглощающих веществ выражается законом Ламберта-Бугера-Бера:

$$D = \lg I_0 / I = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

где  $D$  - оптическая плотность;  $I_0$  - интенсивность падающего света;  $I$  - интенсивность прошедшего света;  $c$  - молярная концентрация;  $d$  - толщина поглощающего слоя;  $\varepsilon$  - молярный коэффициент поглощения для данного волнового числа и температуры.

Если закон Бугера – Ламберта – Бера выполняется, что бывает далеко не всегда, то при фиксированной толщине слоя оптическая плотность линейно зависит от концентрации вещества, что и позволяет легко проводить количественный анализ. Отклонения от линейной зависимости бывают связаны или с межмолекулярными взаимодействиями компонентов смеси (раствор), включая специфические (ассоциация, водородная связь) и химические взаимодействия или с инструментальными причинами. Играть роль также эффекты отражения, рассеяния излучения и т.д. Поэтому всегда проводится проверка выполнения закона светопоглощения и чаще всего для проведения количественного анализа строятся градуировочные графики по эталонам.

Для снижения ошибок количественных измерений рекомендуется работать с пропусканием в пределах 20 ... 60% (оптическая плотность в пределах ~ 0,1 ... 1,0) или, по крайней мере, не выходить за пределы 10 ... 80 % пропускания, когда ошибки резко возрастают. При большом поглощении необходимо уменьшать либо толщину слоя, либо концентрацию.

## 5. ИК–спектроскопия соединений редких и рассеянных элементов

Кроме количественного и качественного анализов ИК–спектры позволяют решать задачи структурной неорганической химии: а) изучение природы химических связей; б) исследование симметрии молекул и ионов; в) выявление межмолекулярного взаимодействия.

ИК–спектры простых и координационных соединений редких и рассеянных элементов состоят из колебаний лигандов, находящихся в высокочастотной области 4000-600 см<sup>-1</sup> и колебаний металл – лиганд, лежащих в низкочастотной области 600-50 см<sup>-1</sup>. Первые, как правило, дают информацию о влиянии координации на электронное строение лиганда, а вторые – непосредственную информацию о структуре координационной сферы и характере связи металл – лиганд.

Поскольку в химии неорганических соединений наибольший интерес представляет координационная связь, то изучающих неорганические соединения, интересуют, прежде всего, колебания металл – лиганд. Однако дать однозначное отнесение этих колебаний довольно трудно, так как интерпретация низкочастотного спектра осложняется появлением здесь колебаний самих лигандов, а в случае спектров твердых веществ также и колебаний решетки.

Для отнесения колебаний металл – лиганд используются следующие принятые подходы.

1. Сравнение спектров свободного лиганда и комплекса с металлом; колебание металл – лиганд не должно наблюдаться в спектре свободного лиганда. Этот метод часто не может дать однозначного отнесения, так как при образовании комплекса могут стать активными колебания самого лиганда, попадающие в ту же область, где лежат и колебания металл – лиганд.

2. Колебание металл – лиганд должно быть чувствительно к замене металла и смещаться при изменении металла или его состояния окисления. Этот метод применим только тогда, когда ряд комплексов металлов имеет абсолютно одинаковое строение и отличается только центральным атомом металла.

3. Валентное колебание металл – лиганд должно наблюдаться в одной и той же области частот, если металл в комплексе не меняется, а лиганды, хотя и меняются, но подобны. Этот метод применим, если частота колебания металл – лиганд хотя бы одного из родственных соединений известна.

4. Частота колебания металл – лиганд претерпевает изотопный сдвиг, если в лиганде проведено изотопное замещение. Например, частота  $\nu(\text{Ni-N})$  в  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  имеет значение  $334 \text{ см}^{-1}$ , и при дейтерировании аммиачных лигандов становится равной  $318 \text{ см}^{-1}$ .

Очевидно, что ни один из перечисленных методов не дает однозначного отнесения колебаний металл – лиганд, т.е. не является совершенным. Чем сложнее строение комплекса, а следовательно, и его спектр, тем труднее применять эти методы.

## 6. Приготовление образцов

ИК - спектры могут быть записаны для газообразных, жидких и твердых веществ. Для измерения спектров газообразных соединений используются специальные газовые кюветы.

Жидкие соединения наносят в виде пленки на пластинки из материала, прозрачного в исследуемой области (например, *KBr*, *NaCl*). Толщина поглощающего слоя обычно устанавливается от 0,005 до 0,1 мм. Инфракрасные спектры могут быть измерены и для растворов. Поскольку не имеется растворителей, прозрачных по всей области спектра, то обычно измерения ИК - спектров растворов делаются только для узких областей. Для исследования водных, кислых и щелочных растворов используют кюветы из водонерастворимых материалов (флюорит, кремний, германий и другие материалы, прозрачные в ИК - области).

Съемка спектров поглощения порошкообразных и мелкокристаллических веществ усложнена тем, что грани частичек, расположены хаотично по направлению к падающему свету и от них происходит отражение и преломление света по всем направлениям, т.е. происходит рассеяние света. Если пространство между частичками заполнить жидкостью, показатель преломления, которой близок к их показателю преломления, то полное

внутреннее отражение резко уменьшается и первоначальный ход лучей не будет искажаться. Такие жидкости называются иммерсионными. В качестве иммерсионных сред можно использовать и пластичные твердые вещества, которые под давлением заполняют пустоты между частичками исследуемого вещества.

Обычно применяются следующие методики: растирание вещества с инертными жидкостями или прессование таблеток с бромистым калием или полиэтиленом.

Из твердых веществ приготавливают суспензию в вазелиновом масле, которую помещают между солевыми пластинками. Для приготовления взвесей (суспензий или паст) в качестве иммерсионной среды используется вазелиновое масло – высококипящая фракция углеводородов (за рубежом используется подобное же масло под названием «нуйол»).

Приготовление взвесей производится следующим образом. Образец (5 - 10 мг) тщательно растирают в небольшой агатовой или яшмовой ступке в течение 4 – 10 минут и добавляют в конце растирания 1 – 2 капли иммерсионной жидкости. Получившуюся суспензию наносят на окно из *NaCl* или *KBr* и прижимают другим окном. При этом необходимо стараться, чтобы суспензия равномерно растеклась к краям, образуя тонкую пленку без пузырьков воздуха. Чтобы повысить контрастность спектра, в канал сравнения ставится кювета сравнения с вазелиновым маслом.

Кроме данной методики используется метод взвесей в *KBr*, называемый еще методом прессования таблеток. Он заключается в тщательном перемешивании тонкоизмельченного образца с порошком *KBr* (или другим галогенидом щелочного металла) в соотношении 1:100 с последующим прессованием смеси в пресс-форме под большим давлением (~ 10 тонн/мг). В результате чего получают тонкие круглые или прямоугольные, прозрачные или полупрозрачные таблетки. Растирание образца проводят в агатовой или яшмовой ступке.

Преимущества метода прессования таблеток следующие: 1) отсутствие большинства мешающих полос поглощения; 2) возможность контроля за концентрацией образца; 3) удобство хранения образца.

Недостатками метода является возможное взаимодействие вещества с атмосферными водой и углекислым газом, а также с *KBr* в ходе приготовления таблетки, что приводит к искажению спектра.

Методику прессования таблеток с *KBr* целесообразно применять для образцов, которые: 1) нерастворимы в обычных ИК – растворителях; 2) аморфны или имеют устойчивую кристаллическую структуру; 3) не содержат ионов, способных к обмену.

## 7. Принципы устройства и действия ИК-Фурье спектрометров.

Термин "ИК-Фурье спектроскопия" возник с появлением нового поколения приборов, в основе оптической схемы которых используются различного типа интерферометры. ИК-Фурье спектроскопия представляет

собой один из вариантов метода ИК – спектроскопии и по существу не является отдельным спектральным методом. Спектры веществ, полученные на ИК-Фурье спектрометрах, не отличаются от спектров, полученных на диспергирующих ИК спектрометрах.

С помощью Фурье-спектрометров спектры получают в два этапа. Сначала регистрируется интерферограмма т.е. выходной световой поток в зависимости от разности хода разделенной на когерентные пучки входной волны от источника. Затем путём обратного преобразования Фурье (по разности хода) вычисляется спектр. Вторая часть требует относительно большого объема вычислений, поэтому метод получил широкое распространение только с появлением современных компьютеров.

Однако сложность получения спектров с помощью Фурье-спектрометров значительно перекрывается преимуществами над другими спектральными приборами:

1) С помощью Фурье-спектрометров можно регистрировать одновременно весь спектр.

2) Благодаря тому, что в интерферометре входное отверстие больших размеров, чем щель спектральных приборов с диспергирующим элементом такого же разрешения, то Фурье-спектрометры по сравнению с ними имеют выигрыш в светосиле. Это позволяет: а) уменьшить время регистрации спектров; б) уменьшить отношение сигнал – шум; в) повысить разрешение; г) уменьшить габариты прибора.

3) Фурье-спектрометры выигрывают также в точности отсчета длины волны. В дифракционных приборах длину волны можно определить только косвенно, а в Фурье-спектрометрах она определяется непосредственно.

Рассмотрим основные принципы работы ИК-Фурье спектрометров и технику ИК – спектроскопии, с помощью которой исследуются ИК спектры молекул на примере ИК-Фурье спектрометра Nicolet 6700 (рис. 5).

Nicolet 6700 состоит из следующих основных частей:

1. Источник излучения - He - Ne лазер.
2. Кюветное отделение.
3. Оптическая система, включающая систему зеркал и делителей.
4. Интерферометр Майкельсона (Скорость сканирования до 75 сканов/сек).
5. Детектор ИК – излучения. Имеется два детектора: DTGS/KBr (в области  $9000 \text{ см}^{-1} - 350 \text{ см}^{-1}$ ) и DTGS/PE ( $700 \text{ см}^{-1} - 50 \text{ см}^{-1}$ ).
6. Прибор подключен к персональному компьютеру и управляется программой OMNIS, которая работает в среде Windows 98/2000/Me/NT/XP.
7. Кроме этого в Nicolet 6700 можно использовать различные приставки, которые помещаются в кюветное отделение: на пропускание; диффузное отражение; МНПВО (многократное не полное внутреннее отражение); горизонтальная приставка НПВО, устойчивая к воздействию агрессивных сред и др.

Оптическая схема спектрометра представлена на рис. 6.

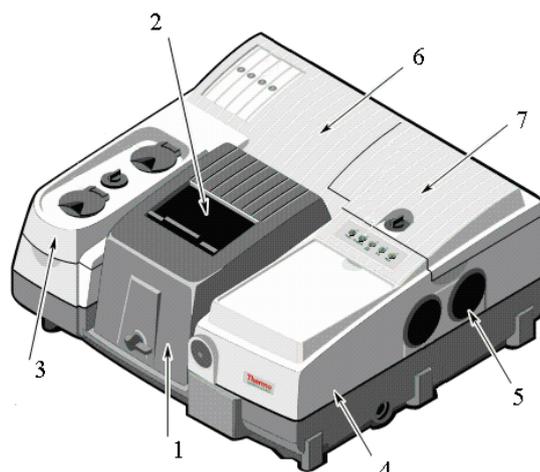


Рис. 5. Внешний вид ИК-Фурье спектрометра Nicolet 6700. Рабочий диапазон  $9000\text{—}50\text{ см}^{-1}$  ( $1,1\text{—}200\text{ мкм}$ ). 1 — кюветное отделение спектрометра; 2 — крышка кюветного отделения; 3 — отсек детекторов; 4 — место расположения оптической системы; 5 — дополнительная оптика; 6 - интерферометр и источник монохроматического излучения (He - Ne лазер); 7 — камера со светоделителями. Сверху размещены кнопки сбора данных и система управления прибором.

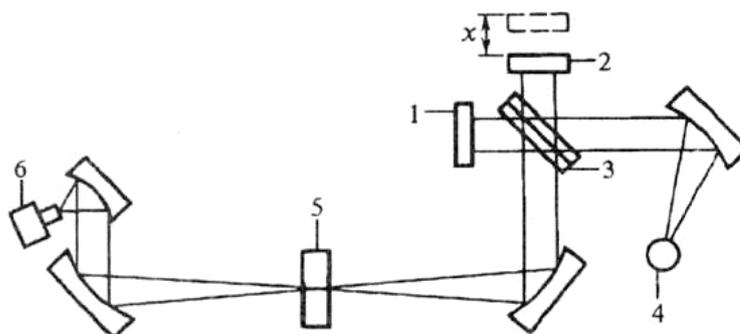


Рис. 6 Оптическая схема Фурье-спектрометра: 1 - неподвижное зеркало интерферометра; 2 - подвижное зеркало; 3 - светоделительная пластина (светоделитель) ; 4 - источник излучения; 5 - исследуемый образец; 6 - детектор излучения.

Интерферометр содержит два взаимно перпендикулярных зеркала - неподвижное 1 и подвижное 2 и полупрозрачную светоделительную пластину 3, расположенную в месте пересечения падающих пучков излучения и пучков, отраженных от обоих зеркал. Пучок излучения от источника 4, попадая на пластину 3, разделяется на два пучка. Один из них направляется на неподвижное зеркало 1, второй - на подвижное зеркало 2; затем оба пучка, отразившись от зеркал, выходят через светоделитель из интерферометра в одном и том же направлении. Далее излучение фокусируется на образце 5 и поступает на детектор излучения 6. Два пучка отличаются друг от друга оптической разностью хода, величина которой меняется в зависимости от положения подвижного зеркала. В результате интерференции пучков интенсивность результирующего потока  $I(x)$  периодически меняется (модулируется). Частота модуляции зависит от частоты падающего излучения  $\nu$  и смещения подвижного зеркала  $x$ . В результирующей интерферограмме выделяется так называемая точка нулевой разности хода, или точка белого

света. В этой точке для всех частот наблюдается максимум; от нее ведут отсчет смещения подвижного зеркала.

При поглощении образцом излучения с какой-либо частотой наблюдается уменьшение интенсивности интерферограммы, соответствующей этой частоте. После проведения Фурье-преобразования в полученном спектре наблюдается полоса поглощения образца. Преобразование Фурье осуществляют на компьютере.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

### «Идентификация твердофазных соединений по инфракрасным спектрам поглощения»

Цель работы. Получение ИК–спектров поглощения твердофазных соединений и их идентификация по основным структурным (функциональным) группам. Ознакомление с техникой ИК–спектроскопии. Освоение методики работы на ИК–спектрометре.

#### Порядок выполнения работы

1. Перед выполнением работы следует внимательно ознакомиться с руководством пользователя к ИК-Фурье спектрометру Nicolet 6700 и программе OMNIC с помощью, которой осуществляется его управление.
2. Включите спектрометр, загрузите компьютер и активируйте программу OMNIC.
3. В основном меню выберите опцию *Collect* и нажмите *Experiment setup*. На экране появится окно, в котором задаются параметры ИК–спектра. Вместе с преподавателем установите область спектра, формат спектра, разрешение спектра и количество сканирований.

**1 задание.** Получите у преподавателя образцы семи соединений редкоземельных элементов известного химического состава и вещества, химический состав которого нужно определить и снимите их ИК-спектры.

Подготовка образцов к работе.

а) В случае твердых образцов, когда они снимаются в виде взвеси в вазелиновом масле, необходимо 5 – 7 мг исследуемого вещества растереть в агатовой ступке с 1 - 2 каплями масла. Полученную взвесь зажать между двумя полированными солевыми пластинками из *KCl* или *NaCl*.

Получение ИК–спектров соединений проводят следующим образом. Сначала снимают ИК–спектр сравнения, т.е. ИК–спектр солевой пластинки из *KCl* или *NaCl* с вазелиновым маслом без исследуемого вещества. Записывают файл полученного ИК–спектра сравнения. Для этого в основном меню выбирают опцию *Collect*, нажимают *Experiment setup*. В появляющемся окне в строке *Use specified background file*: устанавливают ссылку на записанный файл спектра сравнения. Затем снимают ИК–спектр исследуемого образца. После

окончания работы **осторожно вытрите окна из  $KCl$  или  $NaCl$  сухой ватой, но не мочите их водой.**

б) В случае твердых образцов, когда они снимаются в виде прессованной таблетки с бромидом калия  $KBr$ , необходимо 1 мг исследуемого вещества растереть в агатовой ступке с 300 мг сухого  $KBr$ . Получение спектра осуществляют так же как это описано в пункте а). В качестве ИК–спектра сравнения используют ИК–спектр прессованного  $KBr$ .

**2 задание.** Пользуясь полученными ИК–спектрами соединений редкоземельных элементов, таблицами и ИК–спектрами, приведенными в данном методическом указании определите:

- 1) Из каких групп атомов состоит исследуемое вещество.
- 2) Присутствует ли вода в исследуемом веществе.

В отчет о проделанной работе входят ИК–спектры соединений редкоземельных элементов, ИК–спектр исследуемого вещества, его химическая формула и характеристичные частоты функциональных групп, по которым проводилась идентификация соединения.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

### «Идентификация твердофазных соединений по инфракрасным спектрам диффузного отражения»

Цель работы. Ознакомление с техникой ИК – спектроскопии и получение ИК – спектров диффузного отражения редких и рассеянных элементов. Освоение методики работы на ИК – спектрометре.

1. Установите приставку диффузного отражения в кюветное отделение ИК-Фурье спектрометра Nicolet 6700.
2. Включите спектрометр и подготовьте его к работе (см. лабораторную работу № 1).
3. В основном меню выберите опцию *Collect* и нажмите *Experiment setup*. На экране появится окно, в котором задаются параметры ИК спектра. Вместе с преподавателем установите область спектра, формат спектра, разрешение спектра и количество сканирований.
4. Получите у преподавателя образцы трех кристаллических соединений для их идентификации.
5. Получите ИК–спектра  $KBr$  (спектра сравнения), запишите и установивите ссылку на записанный файл спектра сравнения. Для этого в основном меню выбирают опцию *Collect*, нажимают *Experiment setup*. В появляющемся окне в строке *Use specified background file*: устанавливают ссылку на записанный файл спектра сравнения. Затем снимают ИК–спектры исследуемых образцов, нажимая *Collect sample (Спектр образца)*.
6. Подготовьте образцы к работе. Для этого следует 1 мг исследуемого вещества растереть в агатовой ступке с 300 мг сухого  $KBr$ .

7. Поместите порошок в кюветное отделение приставки диффузного отражения.

8. Пользуясь таблицей 4, найдите характеристичные частоты для функциональных групп исследуемых соединений и с их помощью идентифицируйте полученные образцы.

9. В отчет о проделанной работе входят спектры исследуемых соединений, их формулы и характеристичные частоты функциональных групп, по которым проводилась идентификация соединений.

Таблица 4

Частоты инфракрасных спектров поглощения некоторых простых и комплексных соединениях уранила, см<sup>-1</sup>

UO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	UO <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	NaUO <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub>	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	(NH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> [UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]
430 сл.	488 ср.	445 ср.	750 сл.	685 сл.
448 сл.	650 сл.	470 ср.	810 сл.	715 ср.
460 сл.	803 с.	609 с.	868 оч. сл.	839 ср.
602 ср.	809 с.	675 с.	940 ср.	883 с.
610 сл.	856 сл.	850 сл.	960 ср.	1045 ср.
627 сл.	935 сл.	936 с.	1045 ср.	1332 с.
853 ср.	946 с.	950 ср.	1054 ср.	1500 с.
932 с.	1314 ср.	1005 с.	1305 ср.	
950 с.	1355 ср.	1053 с.	1355 ср.	
1014 с.	1625 с.	1350 с.	1465 с.	
1050 с.	1675 с.	1446 с.	1490 с.	
1075 сл.	1690 с.	1472 с.	1630 с.	
1100 с.	2950 с.	1518 с.	1685 сл.	
1150 с.		1537 с.	1800 оч. сл.	
1200 с.		1778 ср.	3200 с.	

### Контрольные вопросы

1. В каких областях спектра проявляются переходы между вращательными, колебательными и электронными состояниями молекулы.
2. Как связано волновое число с длиной волны.
3. Переходы между колебательными состояниями молекул проявляются в области примерно от 50 до 4000 см<sup>-1</sup>. Какова энергия этих переходов, какова спектральная область этих переходов в мкм.
4. Какие колебания линейного уранила проявляются в ИК – спектре.
5. Какую информацию можно получить из ИК – спектров.
6. Что служит источником непрерывного спектра в инфракрасной области спектра.
7. Какой приемник инфракрасного излучения используется в области 2,5 – 50 мкм.
8. Зачем при съемке ИК – спектров поглощения порошкообразных или мелкокристаллических веществ используются иммерсионные среды вазелинового масла или КВг.

9. В какой области спектра работает спектрометр Nicolet 6700.
10. Каково назначение дифракционной решетки в спектральном приборе.
11. Приведите основной закон, используемый для количественного анализа в ИК – спектроскопии.
12. Объясните природу нормальных колебаний и групповых частот, их количество и активность в ИК – спектрах.

### Библиография

1. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. – М.: Мир, 1982. – 328 с.
2. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 535 с.
3. Володько Л. В., Комяк А. И., Умрейко Д. С. Ураниловые соединения. Спектры, строение. – Минск: БГУ, 1981. – 432 с.
4. Физические методы исследования в химии. Резонансные и электрооптические методы. – М.: Высшая школа, 1989. – 288 с.
5. Mayo D. W., Miller F. A., Hannah R. W. Course notes on the interpretation of infrared and raman spectra. - New Jersey: John Wiley & Sons, 2003. – 583 p.