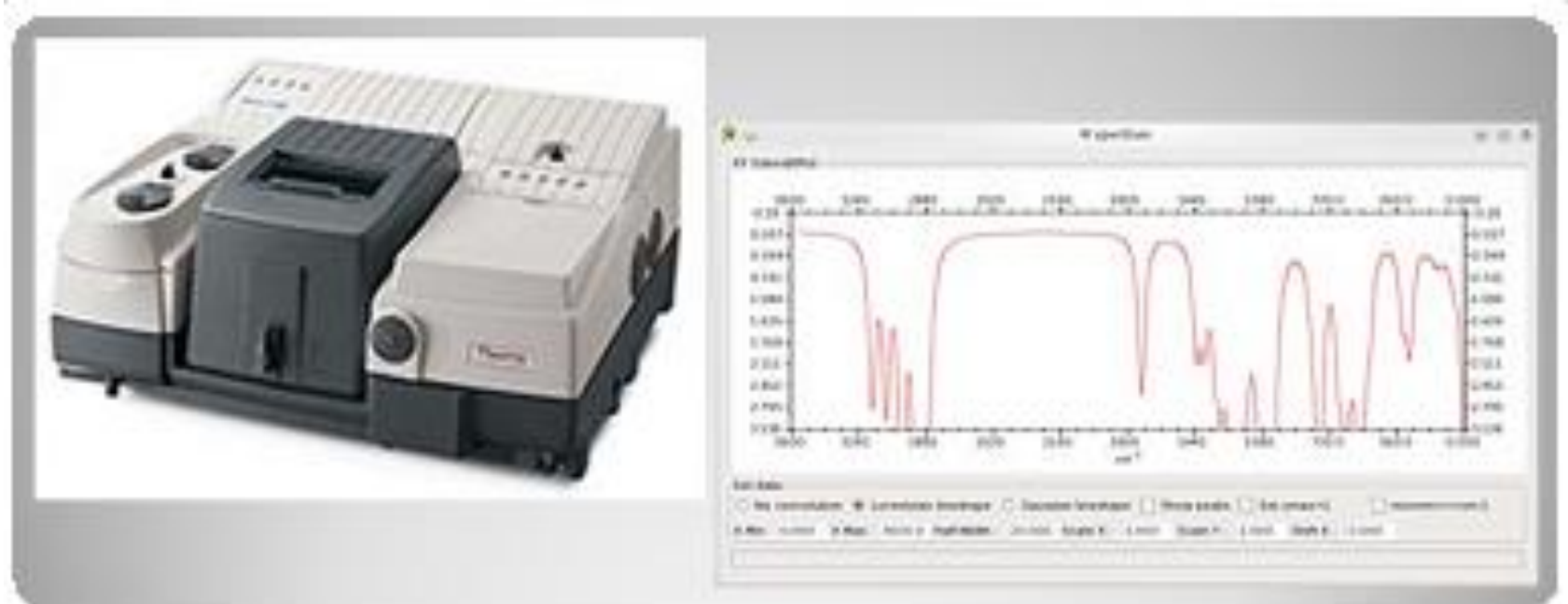


*Физико-
химические
методы
анализа*

Инфракрасная спектроскопия



Спектральный диапазон

Спектроскопические методы	Спектральная область	Изменяют свою энергию
ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ	0,005 – 1,4 Å	ядра
РЕНТГЕНОВСКИЕ	0,1 – 100 Å	внутренние электроны
ВАКУМНАЯ УФ-СПЕКТРОСКОПИЯ	10 – 180 нм	валентные электроны
УФ-СПЕКТРОСКОПИЯ	180 – 400 нм	валентные электроны
СПЕКТРОСКОПИЯ В ВИДИМОЙ ОБЛАСТИ	400 – 780 нм	валентные электроны
БЛИЖНЯЯ ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ	780 – 2500 нм	молекулы (колебательная энергия)
ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ	4000 – 400 см ⁻¹ 2500 – 25000 нм	молекулы (колебательная, вращательная энергии)
МИКРОВОЛНОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ	0,75 – 3,75 мм	молекулы (вращательная энергия)
ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС	≈ 3 см	неспаренные электроны (в магнитном поле)
ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС	0,6 – 10 м	ядерные спины (в магнитном поле)

Определение и особенности ИКС

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ (ИКС) ПРИНАДЛЕЖИТ К ОБШИРНОЙ ГРУППЕ МЕТОДОВ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ И ОСНОВАНА НА ИЗБИРАТЕЛЬНОМ ПОГЛОЩЕНИИ ИЗЛУЧЕНИЯ В ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ (0.8–1000 МКМ) СПЕКТРА

Поглощать инфракрасное (ИК) излучение могут только те молекулы веществ и соединений, у которых изменяется дипольный момент при колебаниях атомов

ИК-излучение расходуется только на изменение колебательной и вращательной энергии молекулы, не вызывая из-за недостатка поглощаемой энергии ($h\nu$) электронных переходов

Особенности ИКС

ИК-спектры более сложные, чем электронные спектры в видимой области, поскольку бóльшая часть поглощенной энергии затрачивается на колебательные процессы

ИК-спектры молекул характеризуются высокой информативностью

Энергия молекулы

```
graph TD; A[Энергия молекулы] --> B[Электронная]; A --> C[Колебательная]; A --> D[Вращательная]; E[энергии в молекуле квантованы]; C --> F[связана с периодическим смещением образующих молекулу атомов от положения их устойчивого равновесия]; D --> G[связана с вращением молекулы как целого вокруг ее центра тяжести];
```

энергии в молекуле
квантованы

Электронная

Колебательная

Вращательная

связана с периодическим смещением образующих молекулу атомов от положения их устойчивого равновесия

связана с вращением молекулы как целого вокруг ее центра тяжести

ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МЕТОДА

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

Основная энергетическая характеристика – Волновое число, см⁻¹

Является молекулярно-специфичным, что позволяет получать информацию о функциональных группах в молекуле - их типе, взаимодействиях и ориентациях

Является селективным по отношению ко многим органическим соединениям

Является методом количественного неdestructивного анализа, даже по отношению к неустойчивым соединениям. Позволяет определять содержание от 0.1% до 100%

Метод позволяет получать информацию о твердых, жидких и газообразных веществах, о поверхностях, о локальных областях и слоистых структурах

Колебательный спектр

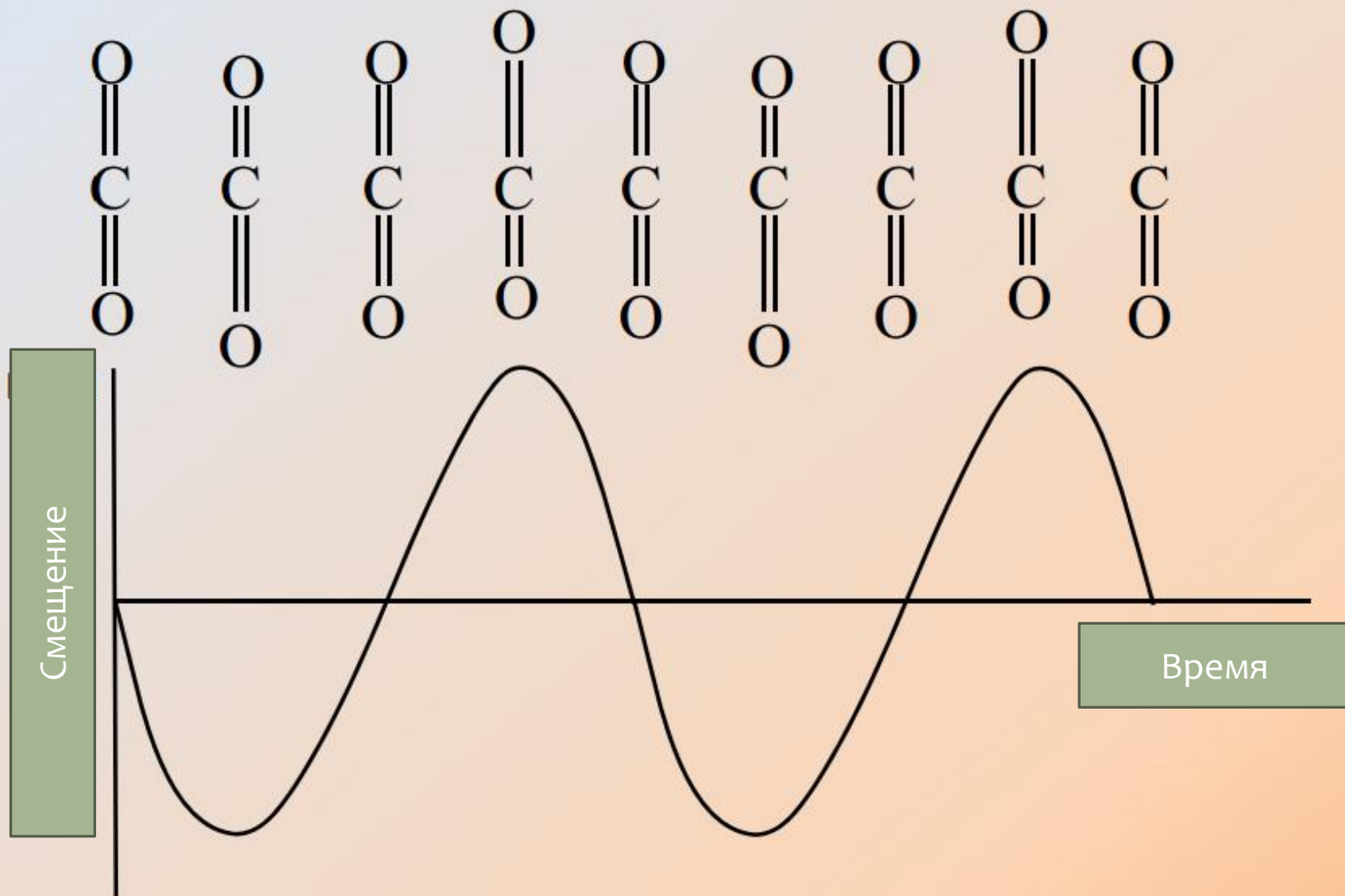


Симметричные валентные колебания молекулы CO_2

дипольный момент = 0

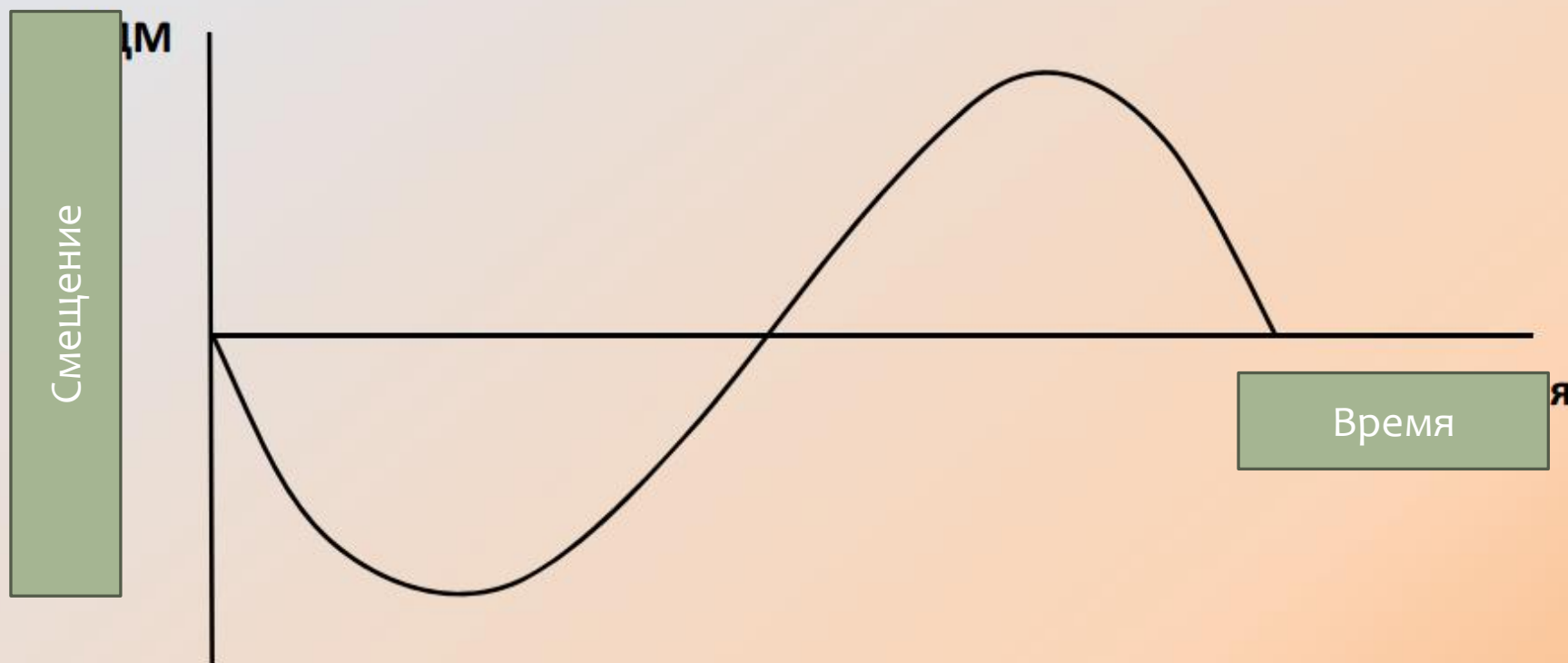
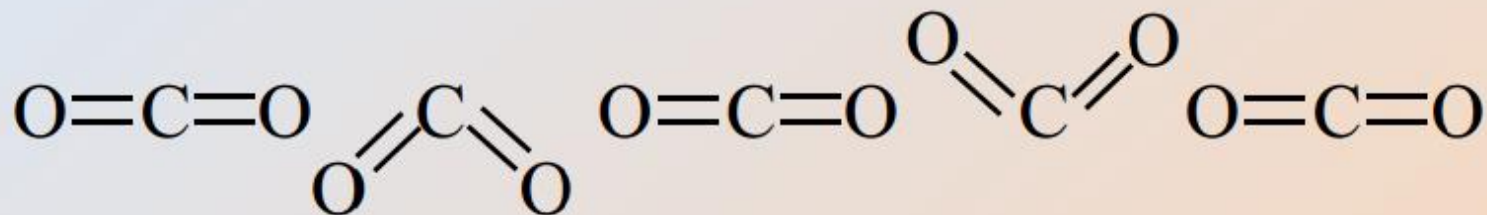
Колебательный спектр

Антисимметричные валентные колебания молекулы CO_2



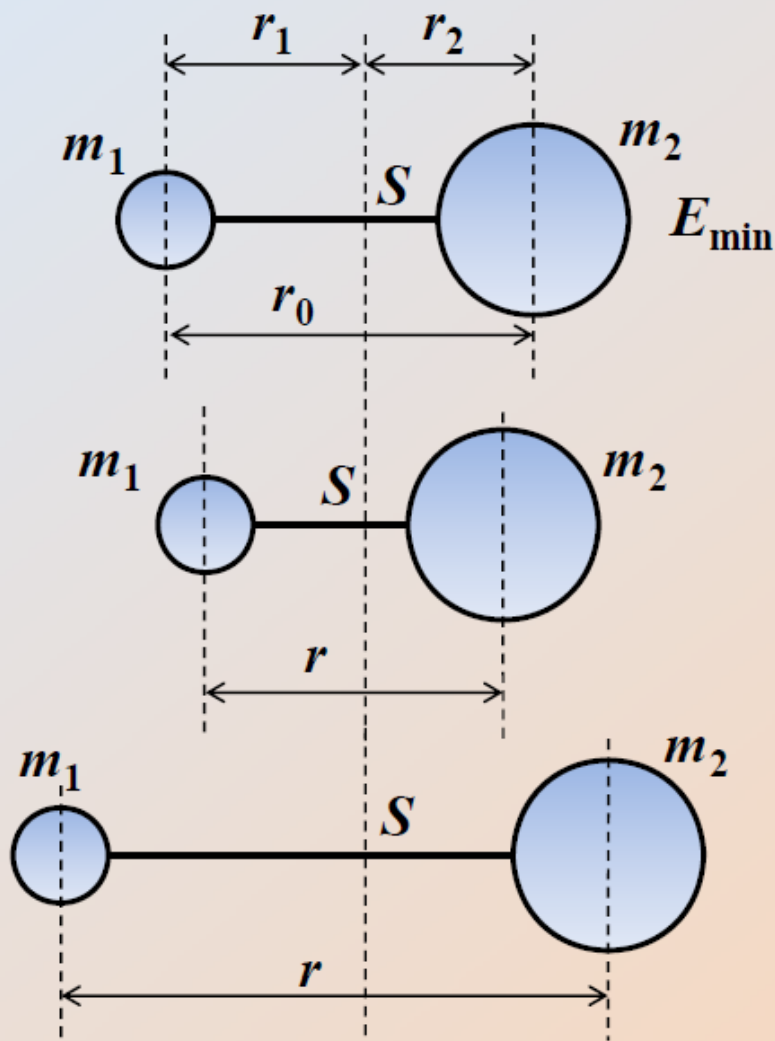
Колебательный спектр

Деформационные колебания молекулы CO_2



Колебания двухатомной молекулы

ЗАДАЧА О ПРОИСХОЖДЕНИИ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА. ГАРМОНИЧЕСКИЙ ОСЦИЛЛЯТОР



зависимость потенциальной энергии молекулы от межъядерного расстояния

$$F = -k\Delta r$$

k - силовая постоянная

$$F = \mu \frac{d^2(\Delta r)}{dt^2}$$

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

приведенная масса

$$\Delta r = a \cos 2\pi \nu_{\text{кол}} t$$

$$\nu_{\text{кол}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$[\text{с}^{-1}]$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad [\text{см}^{-1}]$$

Нормальные колебания

Нормальные колебания (НК) - колебания, которые происходят независимо друг от друга

НК являются симметричными: все атомы колеблются в одной фазе и с одинаковой частотой



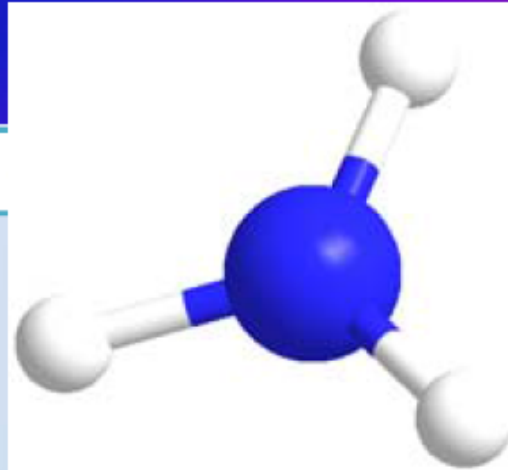
Виды колебаний

Рассмотрим нелинейную молекулу из 4-х атомов

Молекула имеет число колебательных мод: $3N - 6 = 6$

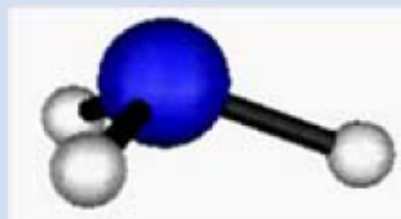
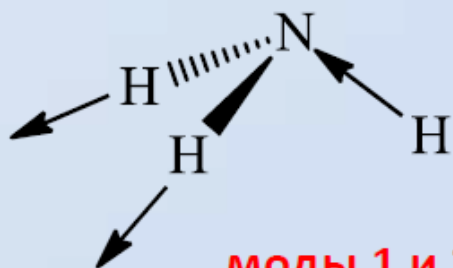
Число валентных колебаний: $N - 1 = 3$

Число деформационных колебаний: $2N - 5 = 3$

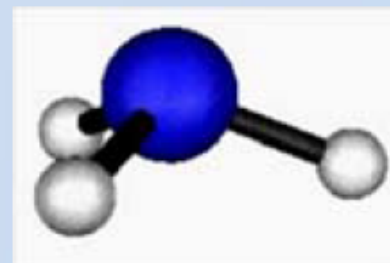
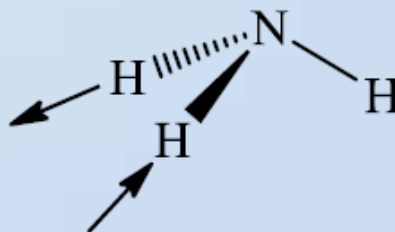


Валентные колебания

1. Антисимметричное валентное колебание $\nu_{\text{асим}}$

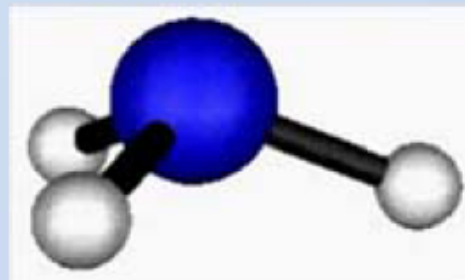
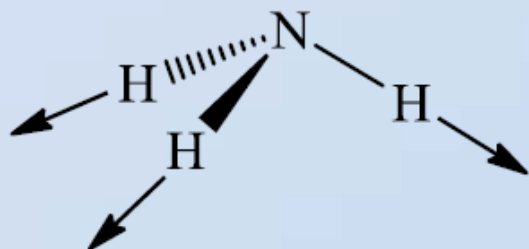


2. Антисимметричное валентное колебание $\nu_{\text{асим}}$



моды 1 и 2 вырождены (имеют одинаковые частоты и формы)

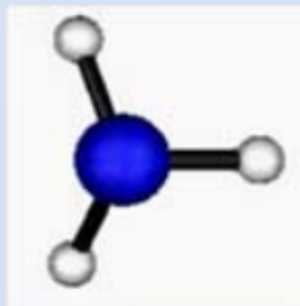
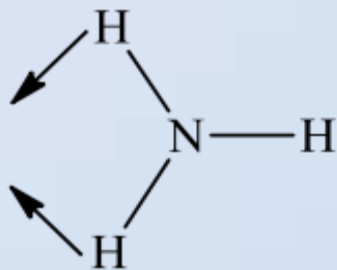
3. Симметричное валентное колебание $\nu_{\text{сим}}$



Виды колебаний

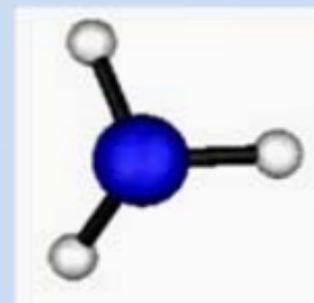
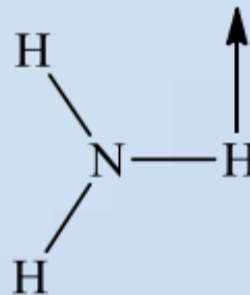
Деформационные колебания (δ)

4. Ножничное колебание

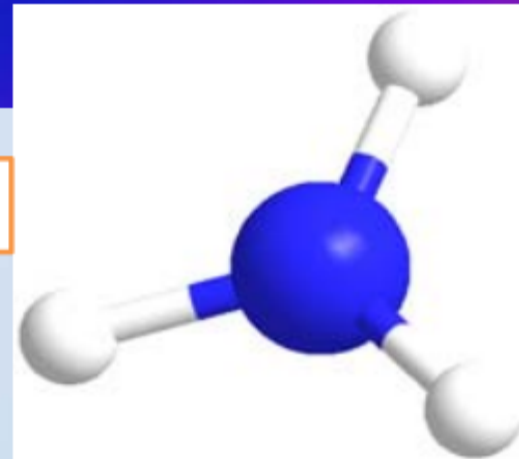
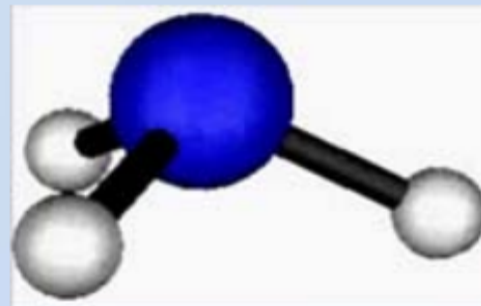
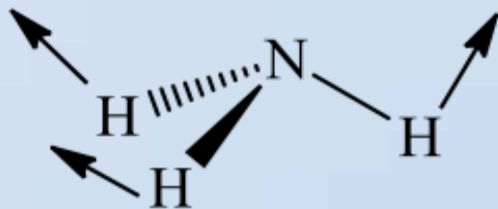


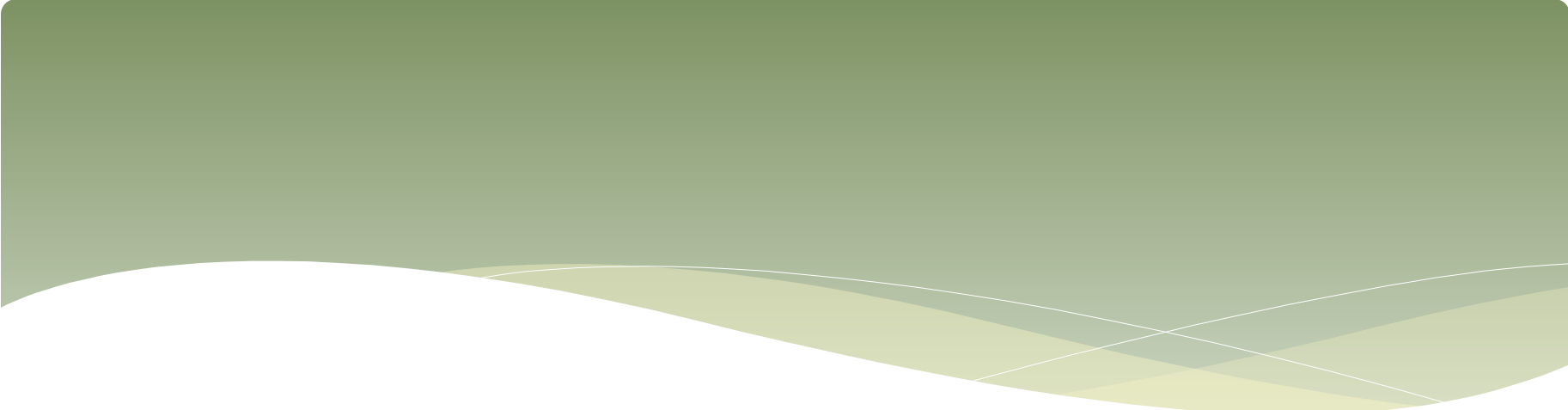
моды 4 и 5 вырождены

5. Маятниковое колебание



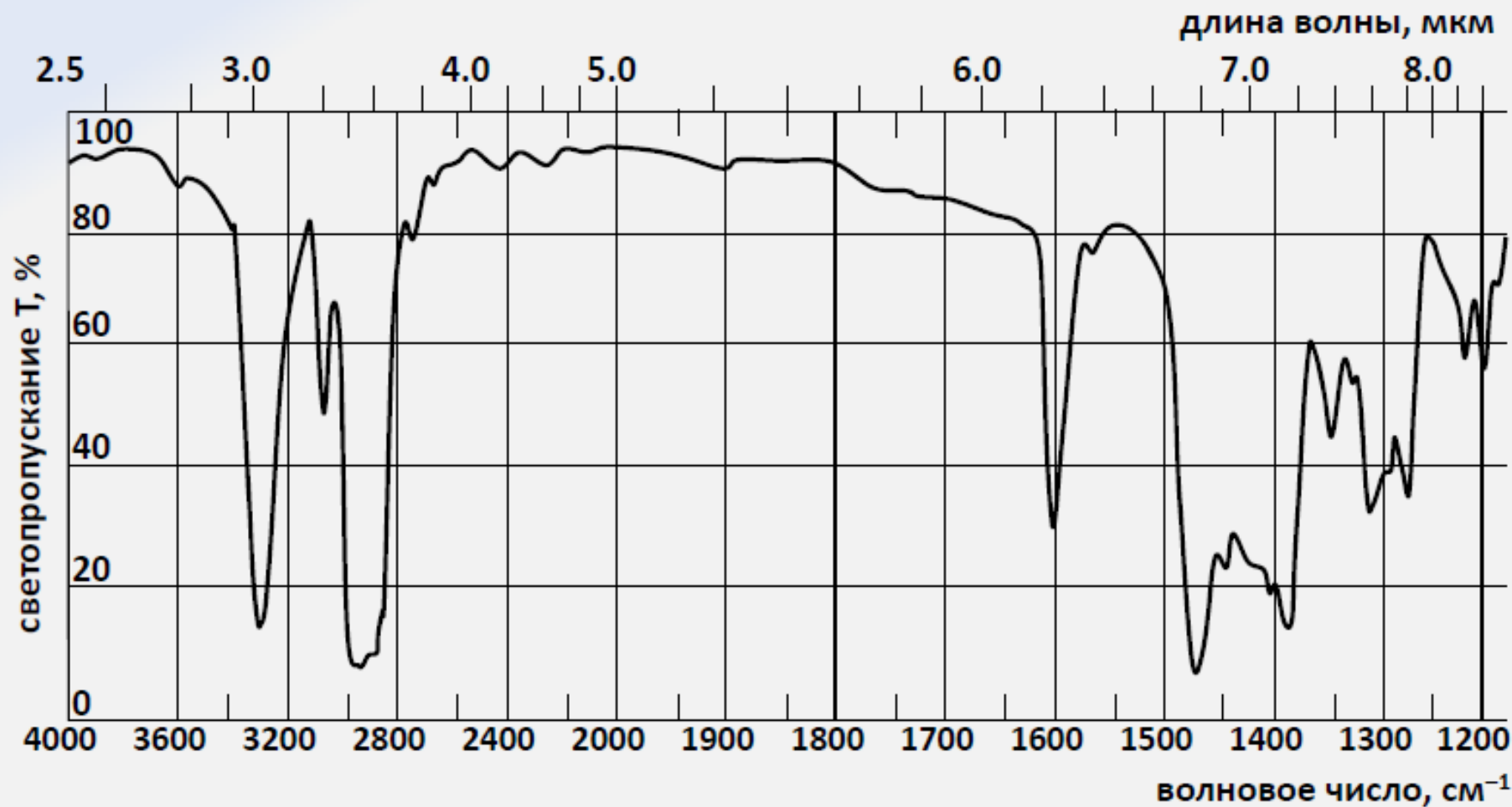
6. Веерное колебание



- 
- Каждое колебание в молекуле имеет определенную частоту, которая зависит от:
 1. вида колебания (валентные колебания имеют бóльшую частоту, чем деформационные колебания тех же связей);
 2. массы атомов, участвующих в образовании связи;
 3. прочности связи.

Виды колебаний и их проявление в ИК-спектре

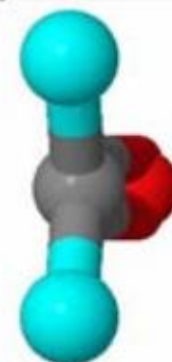
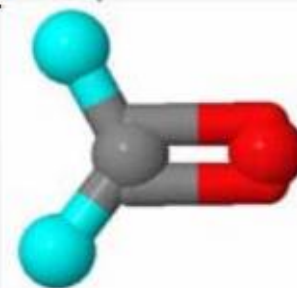
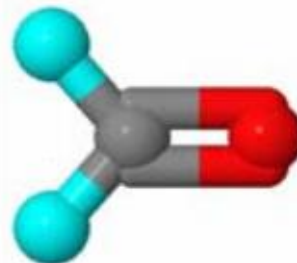
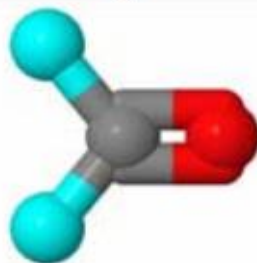
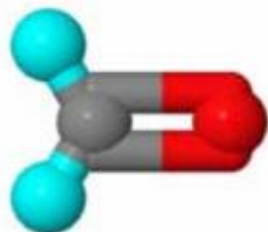
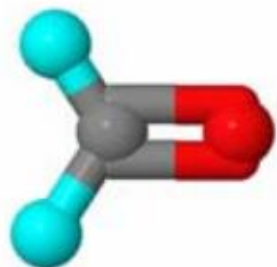
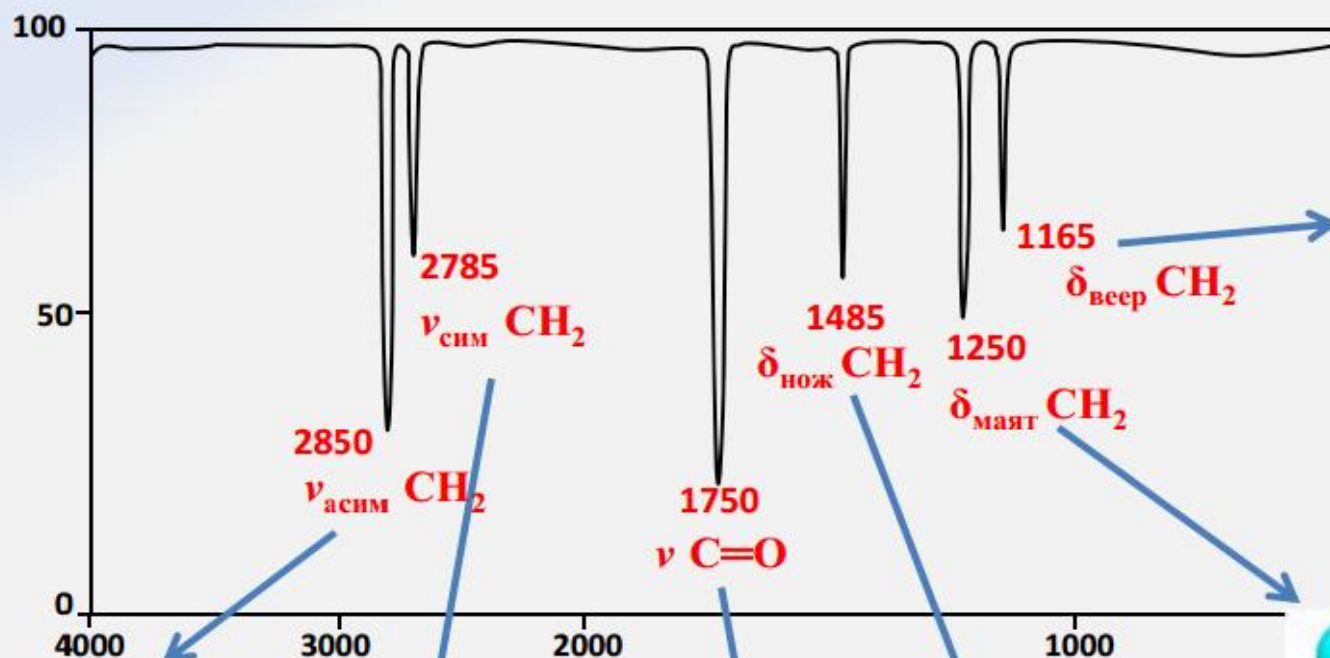
ИК-СПЕКТР



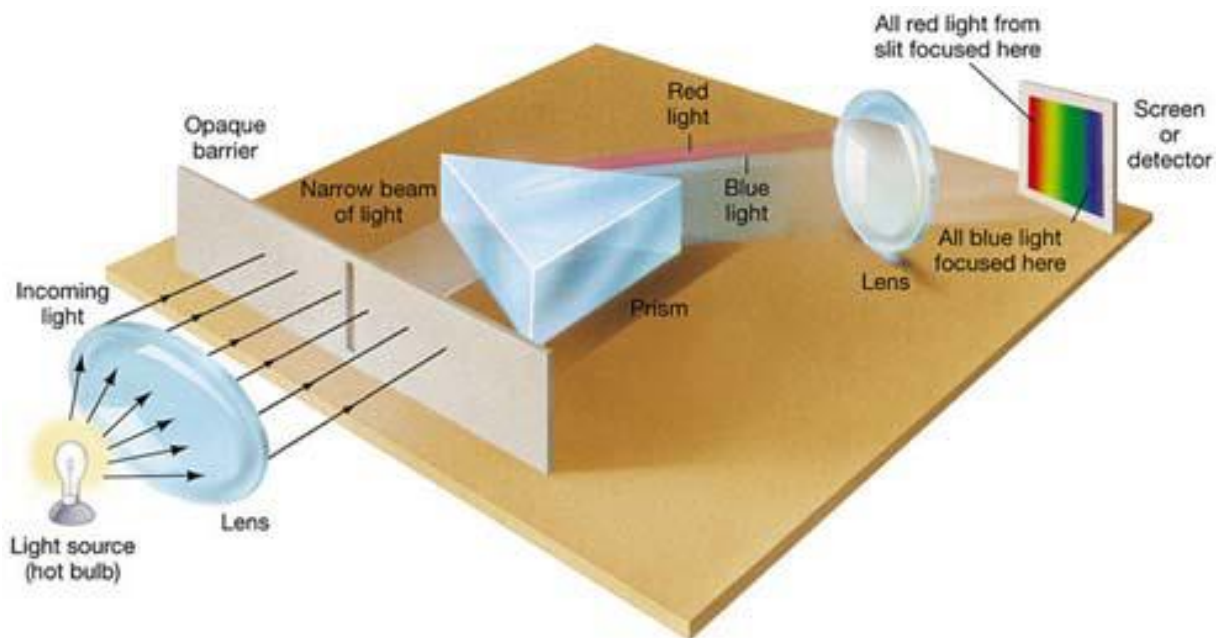
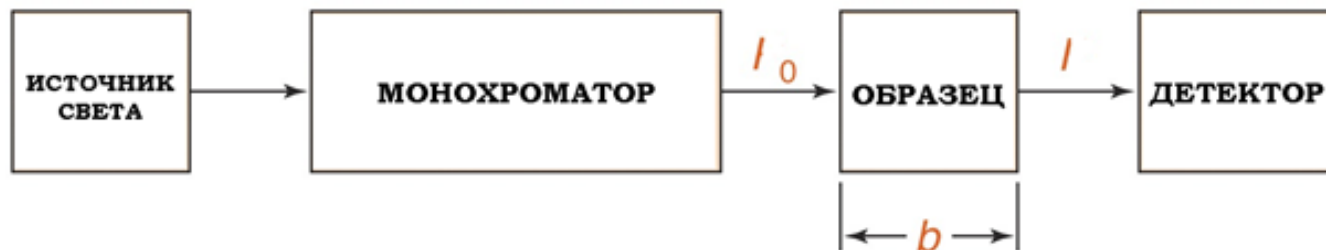
$$T = \frac{I}{I_0}$$

$$A = -\log(T)$$

Виды колебаний и их проявление в ИК-спектре



Принципиальная схема ИК-спектрометра



Аппаратура для ИК-спектроскопии

УСТРОЙСТВО ИК-СПЕКТРОМЕТРА



Аппаратура для ИК-спектроскопии

ИСТОЧНИКИ ИЗЛУЧЕНИЯ

область 4000-400 см^{-1} (иногда до 200 см^{-1})



*Источники излучения:
раскаленные тв. тела*

штифты Нернста
 $\text{Y}\text{O}_2, \text{ZrO}_2$
1900 °C

Глобары
 SiC
1350 °C



дальняя ИК-область (от 200 – 10 см^{-1} или 50 – 1000 мкм): **ртутные
разрядные лампы высокого давления**

ближняя ИК-область (4000-12800 см^{-1} , 2500-780 нм): **вольфрамовые
лампы накаливания**

Аппаратура для ИК-спектроскопии

ИСТОЧНИКИ ИЗЛУЧЕНИЯ

Штифт Нернста

Штифт Нернста является превосходным источником для исследований и опытов в области инфракрасных лучей до 15 мкм. Для него характерны:

- стабильность работы,
- отсутствие продуктов сгорания, способных портить аппаратуру,
- простота использования ,
- интенсивное излучение в рассматриваемой области.

Штифт Нернста, как известно, **представляет собой тонкий стержень из различных металлических окислов, накаливаемый с помощью электрического тока.**

- *Используя для питания штифта аккумуляторы, можно достигнуть замечательно постоянного излучения.*
- *В состав стержня входят окислы, обладающие значительным избирательным инфракрасным излучением, например окиси церия, тория, циркония и др.*

Аппаратура для ИК-спектроскопии

ИСТОЧНИКИ ИЗЛУЧЕНИЯ

Глобар

Глобар источник инфракрасного излучения. Представляет собой стержень из карбида кремния диаметром 5 мм и длиной порядка 40 мм, нагреваемый пропускаемым через него электрическим током до температуры порядка 1200-1400 °С.



Монохроматоры



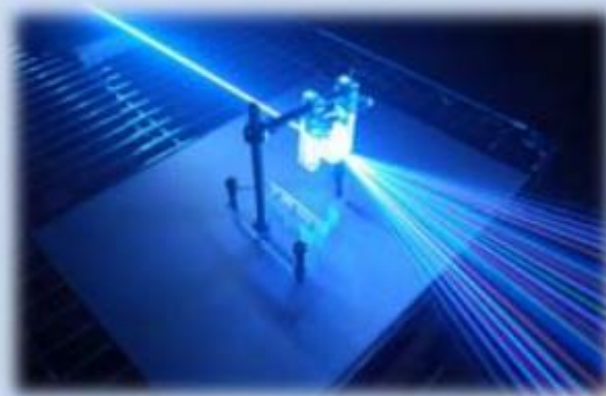
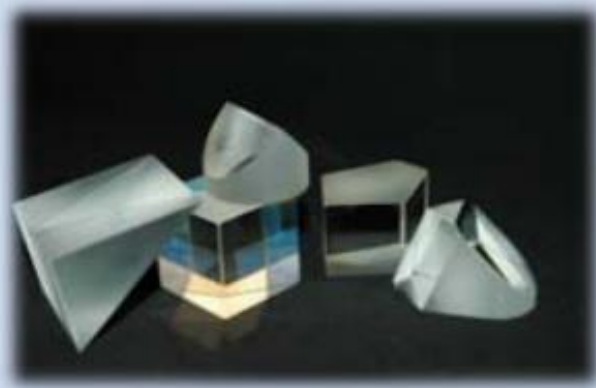
кварц (от 0,16 до 2,8 мкм)

LiF (2-6 мкм)

NaCl (2,5-15 мкм)

KBr (12-25 мкм)

CsI (20-50 мкм)



Аппаратура для ИК-спектроскопии

ПРОБЫ



Подготовка образцов для снятия ИК-спектров

1. Для твердых веществ

а) Пасты

10-20 мг тв. вещества с 1-2 каплями иммерсионной жидкости

б) Диски с KBr

смесь 1-3 мг тв. вещества и 150-200 мг KBr

2. Для жидких веществ

а) В пленке исследуемого вещества

б) Растворы

0,5-1,5% р-р тв. или жидкого вещества

Вазелиновое масло, растворители не полностью прозрачны по всей области ИК спектра

❑ вазелиновое масло (нуйол) поглощает: $3000 - 2800 \text{ см}^{-1}$, 1460 и 1380 см^{-1}

❑ CCl_4 поглощает: $1600, 800 \text{ см}^{-1}$

❑ CHCl_3 поглощает: $1560-1540, 800-700, 1250-1200, 800-650 \text{ см}^{-1}$



Материал	Длина волны, мкм	Материал	Длина волны, мкм
Стекло	≤ 2.5	CsBr	≤ 15
Плавленый кварц	≤ 4.0	CsI	≤ 40
NaCl	≤ 16.0	CaF ₂	≤ 10
KBr	≤ 25	BaF ₂	≤ 13
AgCl	≤ 22		

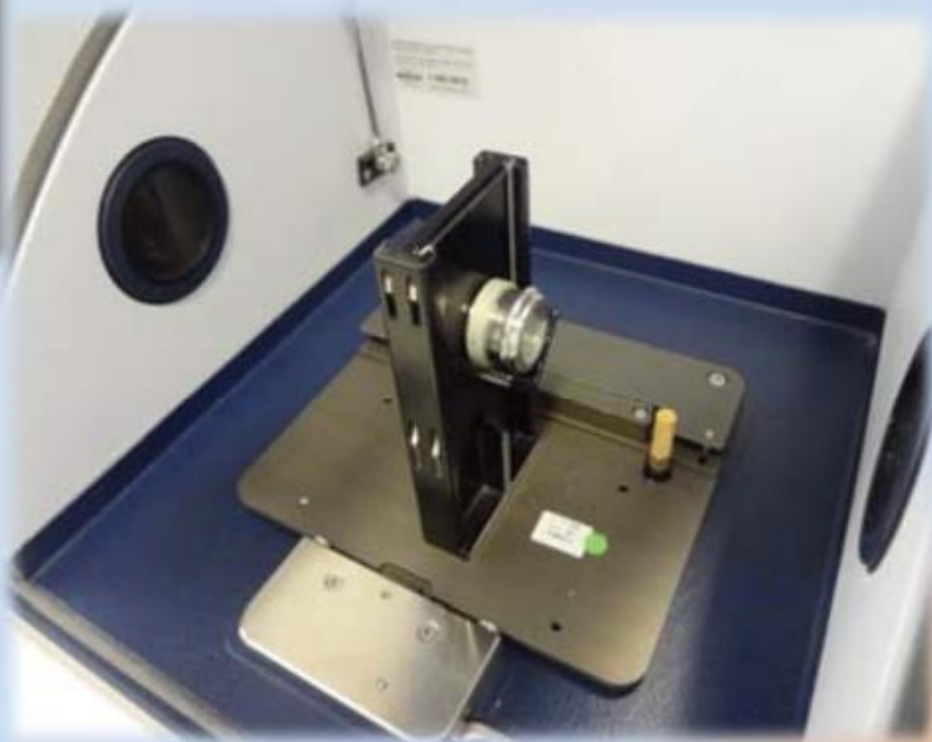
Подготовка твердых образцов для снятия ИК-спектров



Подготовка твердых образцов для снятия ИК-спектров



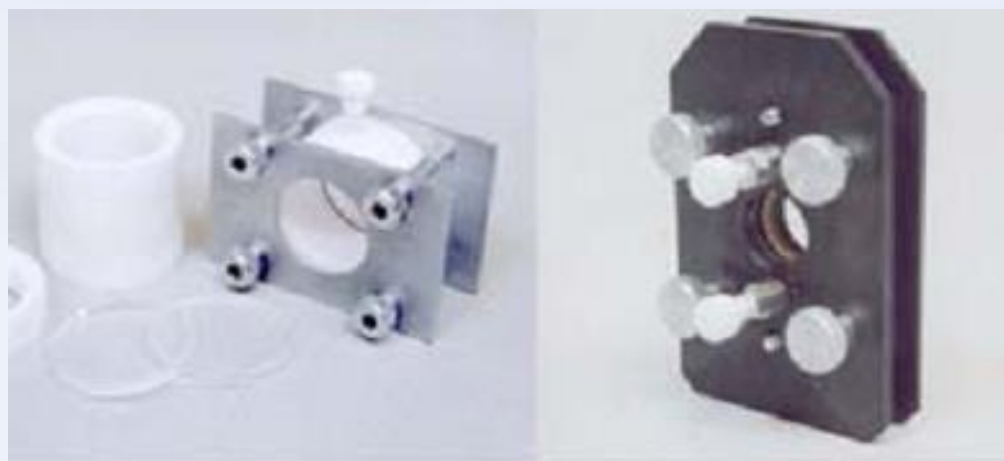
Подготовка твердых образцов для снятия ИК-спектров



Подготовка твердых образцов для снятия ИК-спектров

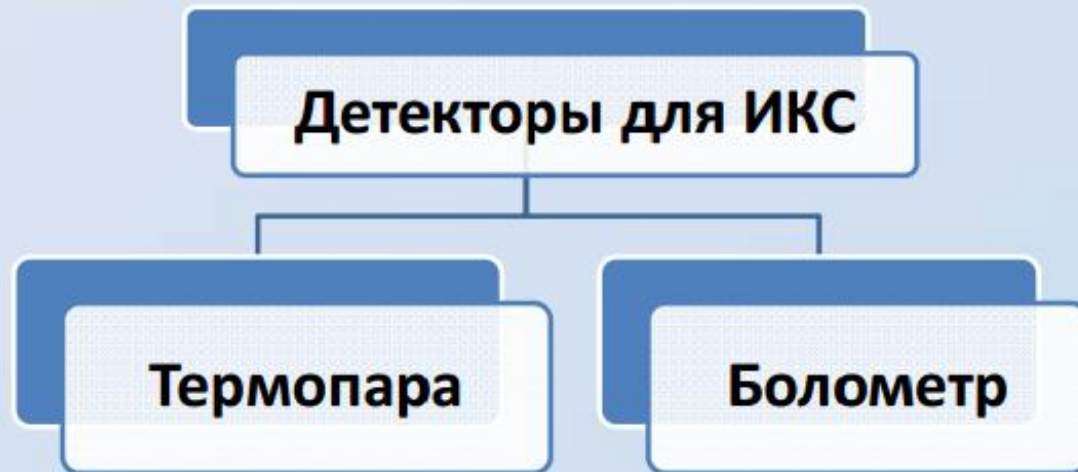


Кювета газовая



Кювета жидкостная разборная

Детекторы



Термопара (термоэлемент) преобразует энергию ИК-излучения в тепловую, а затем электрическую. Разность потенциалов регистрируют обычным способом.

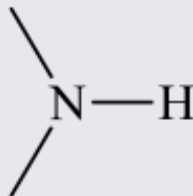
Болометр – термометр сопротивления. Рабочим материал: металл или сплав (Pt, Ni), электрическое сопротивление которых сильно изменяется с изменением температуры

ПРОБЛЕМА: тепловой шум окружающей среды

- ☐ изоляция
- ☐ модуляция полезного сигнала с помощью прерывателя

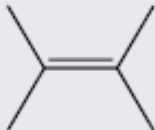
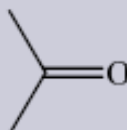
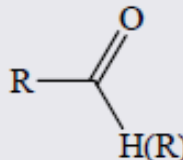
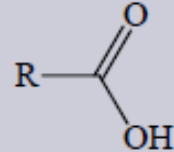
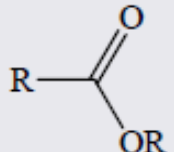
Характеристические частоты поглощения некоторых групп атомов

Валентные колебания

Структурная единица	Частота, см ⁻¹
Одинарные связи	
О–Н (спирты)	3600–3200
О–Н (карбоновые кислоты)	3600–2500
	3500–3350
sp C–H	3320–3310
sp² C–H	3100–3000
sp³ C–H	2950–2850
sp² C–O	1200
sp³ C–O	1200–1025

Характеристические частоты поглощения некоторых групп атомов

Валентные колебания

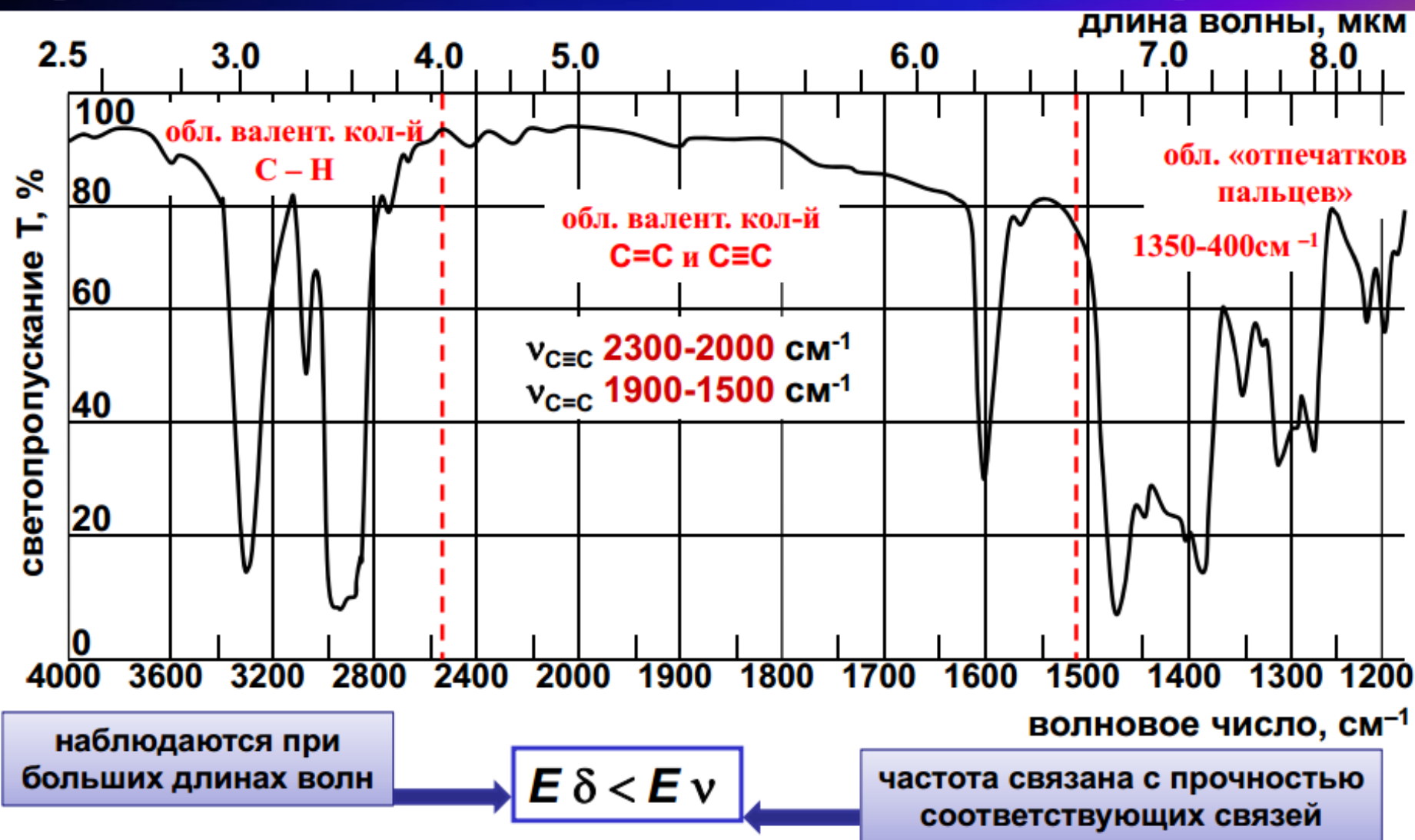
Структурная единица		Частота, см ⁻¹
Кратные связи		
Алкены 		1680–1620
Карбонильные соединения 		
Альдегиды и кетоны 		1750–1710
Карбоновые кислоты 		1725–1700
Сложные эфиры 		1750–1730

Характеристические частоты поглощения некоторых групп атомов

Деформационные колебания

Структурная единица	Частота, см ⁻¹
Алкены	
$-\text{CH}=\text{CH}_2$	990, 910
$>\text{C}=\text{CH}_2$	890
<i>цис</i> - $\text{RCH}=\text{CHR}'$	730–665
<i>транс</i> - $\text{RCH}=\text{CHR}'$	980–960
Производные бензола	
монозамещенные	770–730 и 710–690
<i>о</i> -дизамещенные	770–735
<i>м</i> -дизамещенные	810–750 и 730–680
<i>п</i> -дизамещенные	840–790

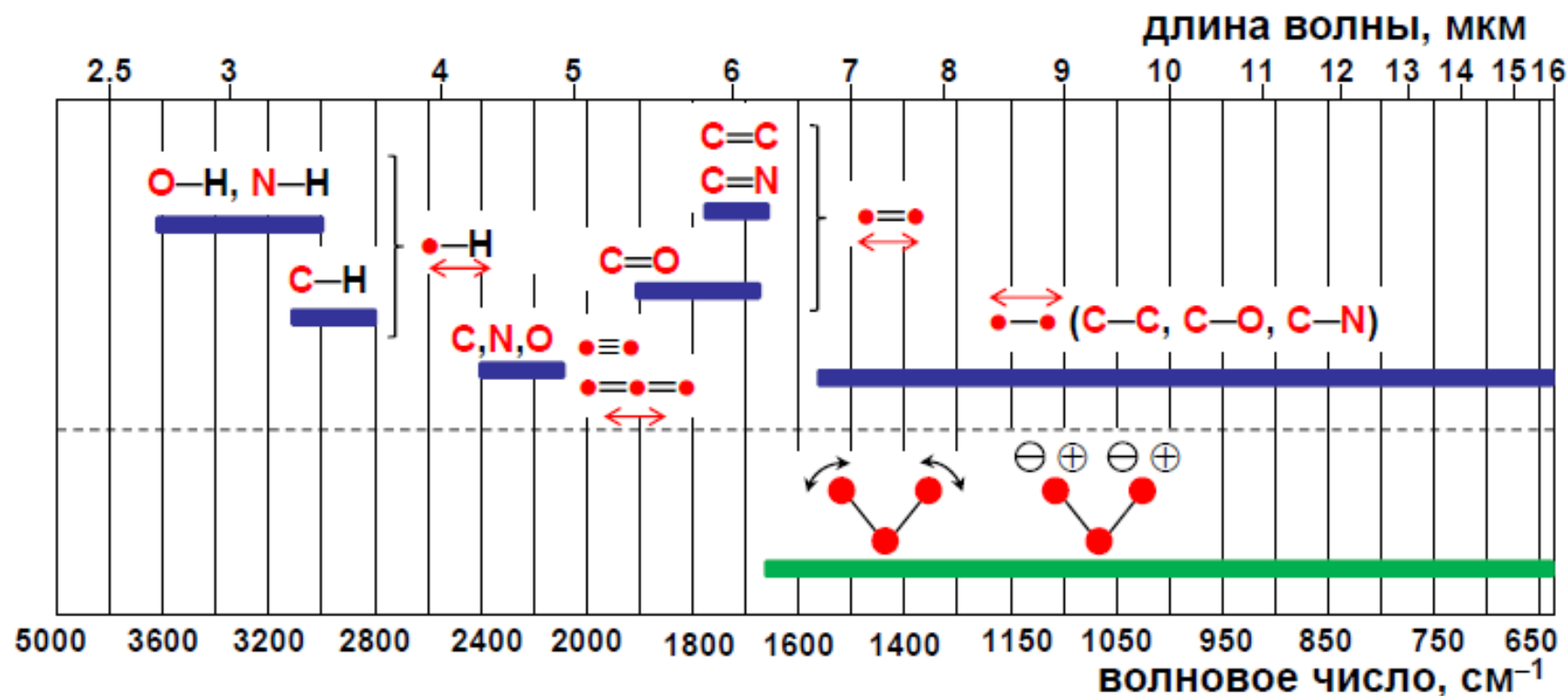
Проявление видов колебаний в ИК-спектре



Наиболее интенсивные – пики, отвечающие валентным колебаниям

Наиболее важные и надежно интерпретируемые характеристические полосы располагаются в коротковолновой области частот (4000 до 1500 см⁻¹)

Проявление видов колебаний в ИК-спектре



Качественный анализ

- * Изучение инфракрасных спектров веществ проводится двумя методами:
 1. выявлением характеристических частот
 2. сравнением спектров сложных веществ со спектрами индивидуальных соединений.

Качественный анализ

Метод характеристических частот. Молекулы, имеющие одни и те же химические группы, часто имеют одинаковые частоты в спектре. Эти частоты называют характеристическими.

Расшифровка инфракрасного спектра производится следующим образом: идентификацию полос поглощения начинают с наиболее сильных и **высокочастотных полос** в области валентных колебаний ОН-связи. По таблицам характеристических частот полосу поглощения относят к колебанию конкретной связи.

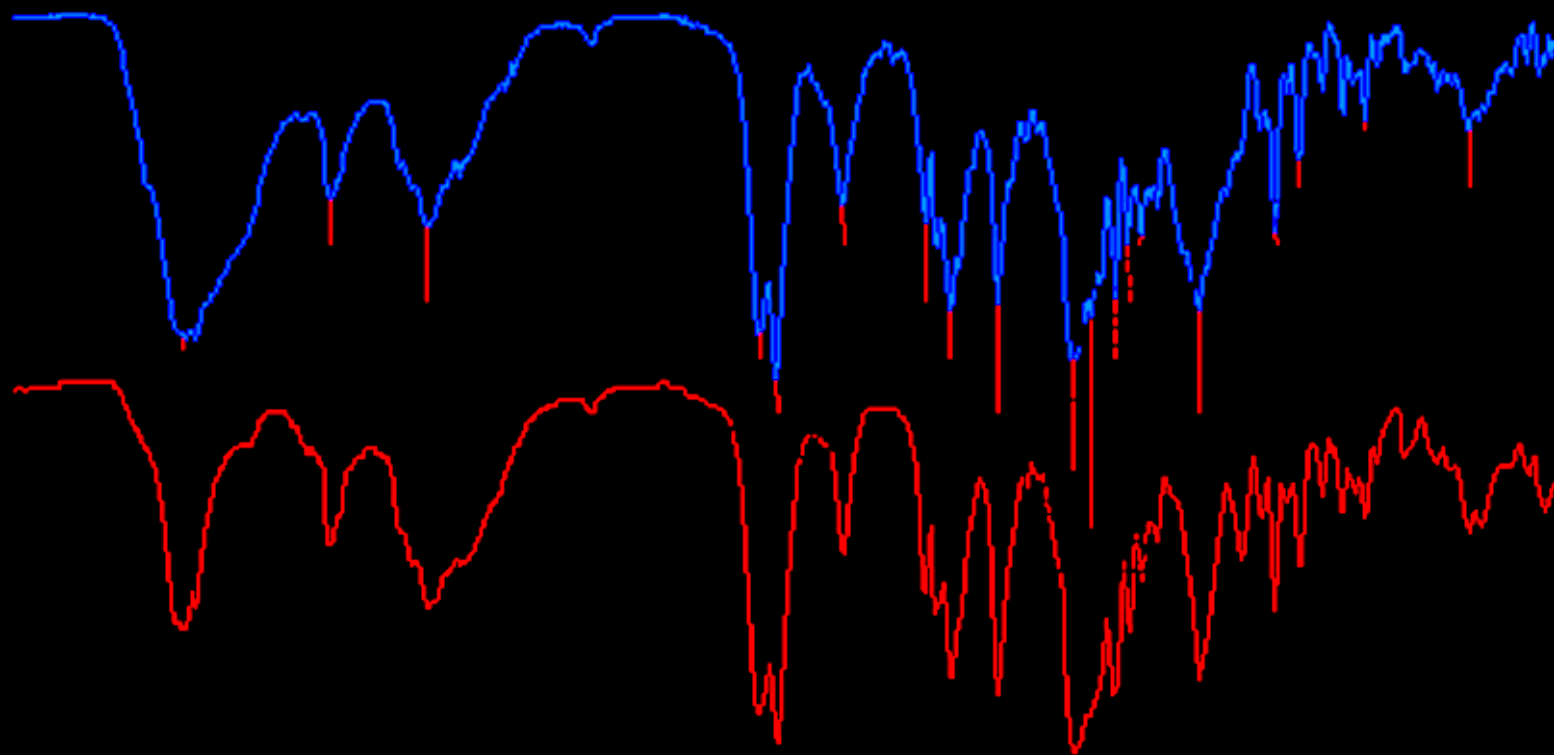
Наличие той или иной связи подтверждают **деформационной полосой поглощения**, относящейся к данной связи.

Качественный анализ

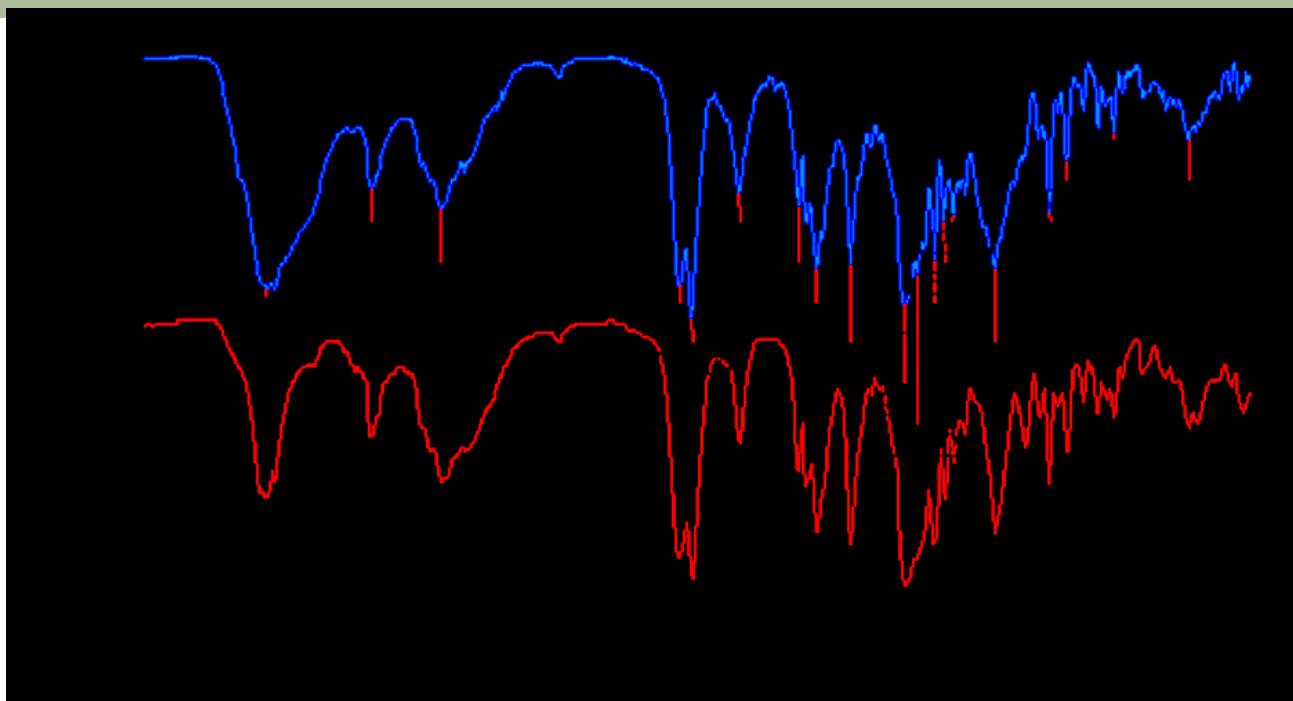
Метод сравнения. Идентификация неизвестного соединения по инфракрасному спектру осуществляется сравнением его спектра с эталонными спектрами.

- * Для этого необходима обширная картотека эталонных спектров; при этом важнейшим фактором является стандартность условий их регистрации. В настоящее время имеются многочисленные атласы органических и неорганических соединений.

ИК-спектры порошка (вверху) и чистого героина (внизу)



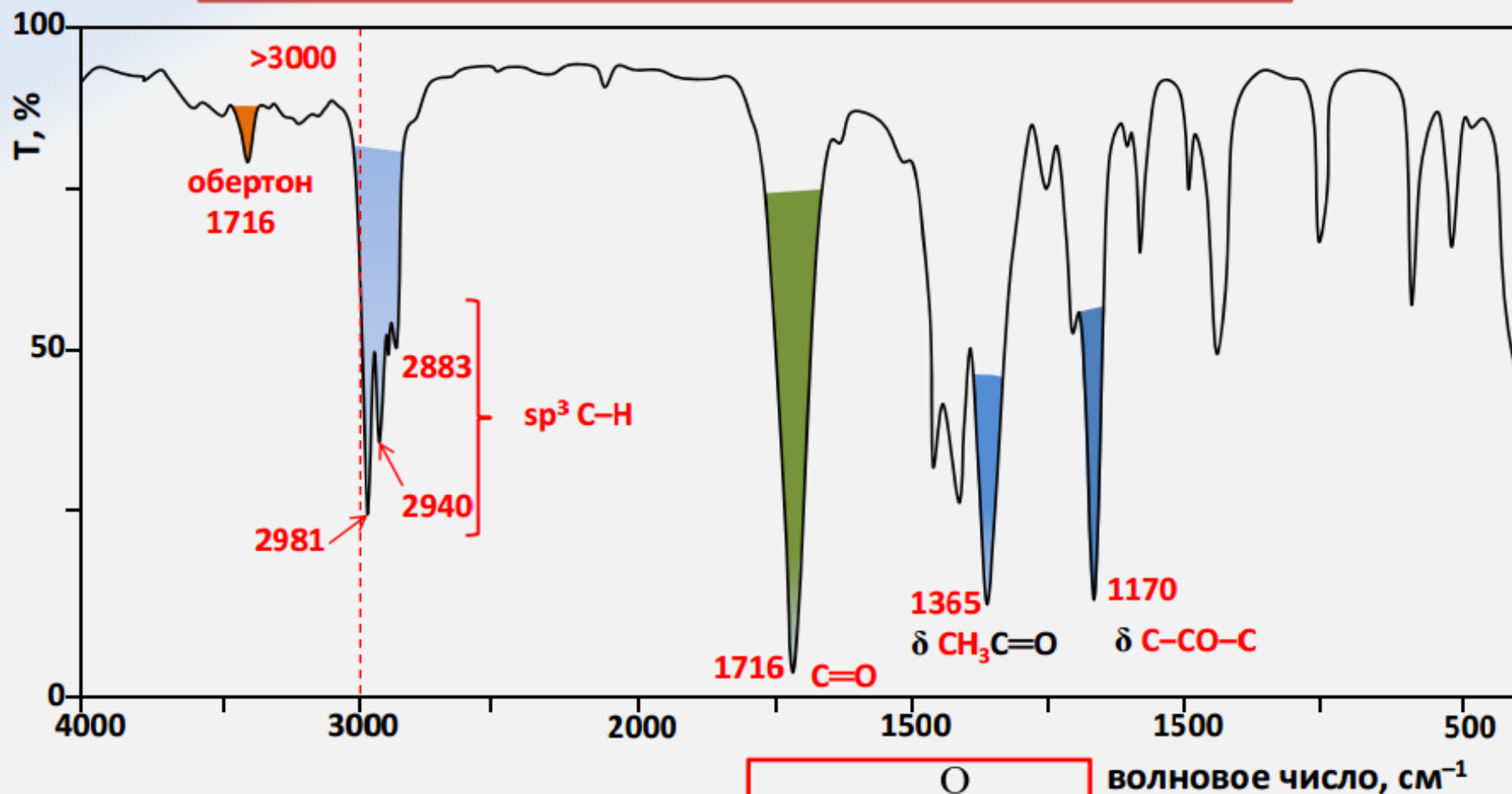
ИК-спектры порошка (вверху) и чистого героина (внизу)



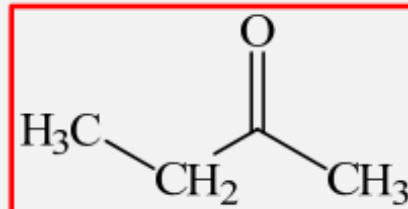
Если исследуемый образец представляет собой индивидуальное вещество, то дальнейшее исследование можно ограничить регистрацией ИК спектра и сравнением его с библиотечным спектром. Если спектр совпадает с библиотечным, можно утверждать, что образец идентифицирован.

Пример установления структуры молекулы

Имеется соединение брутто-формула которого: C_4H_8O
УСТАНОВИТЬ СТРУКТУРУ МОЛЕКУЛЫ



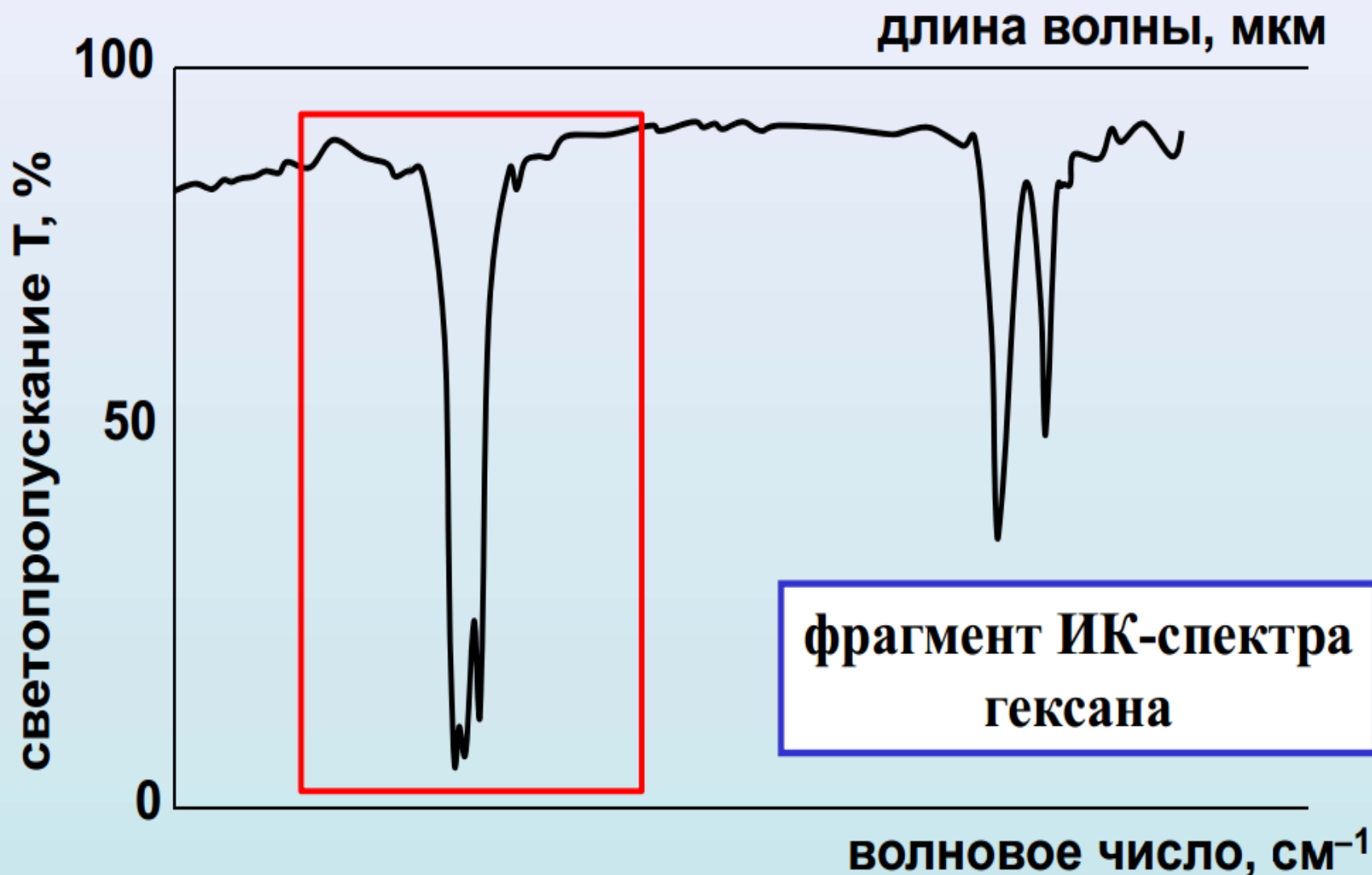
Структурная формула соединения



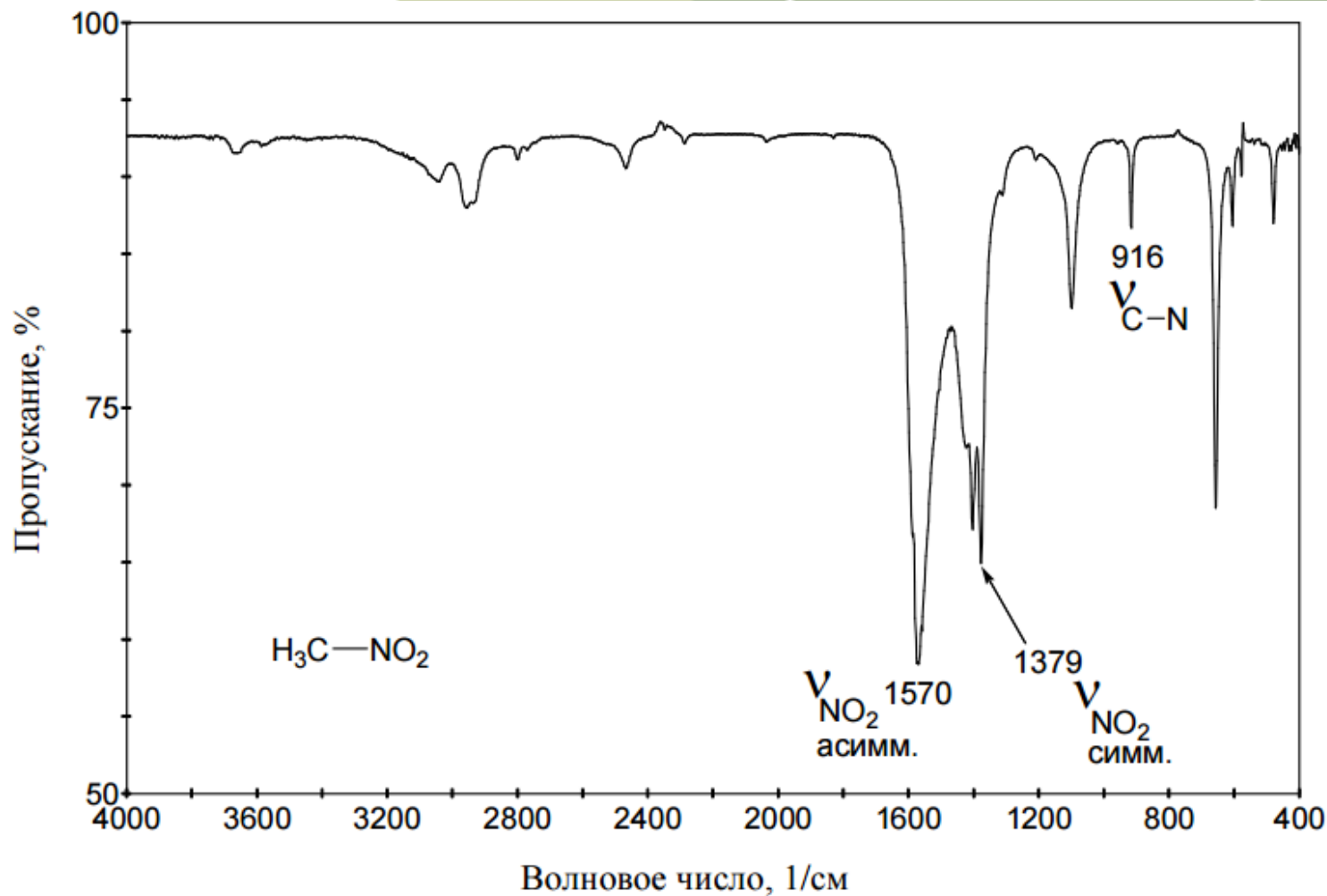
волновое число, см⁻¹

бутанон-2

Количественный анализ в ИКС

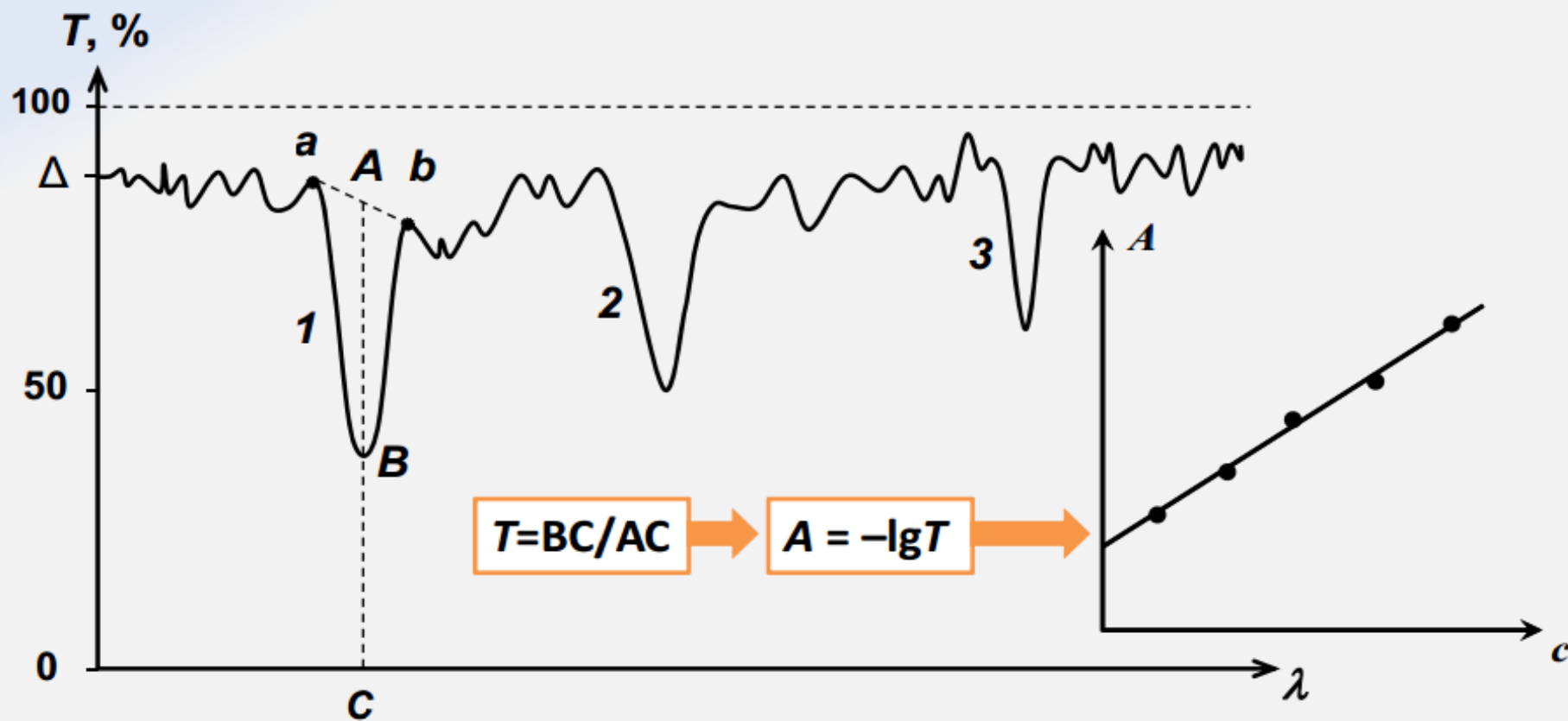


Спектр нитрометана



Количественный анализ в ИКС

МЕТОД БАЗИСНЫХ ЛИНИЙ



Назначение Инфракрасной спектроскопии

- идентификация веществ
- определение отдельных связей и групп в молекулах
- исследование внутри- и меж-молекулярных взаимодействий водородных связей
- исследование адсорбции молекул
- исследование различных видов изомеров
- исследование фазовых переходов

Области применения

- **в материаловедении** для исследования любых типов неорганических и органических материалов
- **в нанотехнологиях** для исследования любых типов наноструктур
- **в 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** при разработке и контроле производства ЛС