ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ В ХИМИИ

Лекции для студентов 3-го курса дневного отделения химического факультета ННГУ им. Н.И. Лобачевского

Лекция 13-14.
Колебательная спектроскопия (ИКС, СКР)

Лектор: д.х.н., профессор кафедры химии твердого тела ХФ ННГУ
Сулейманов Евгений Владимирович

Литература (специализированная)

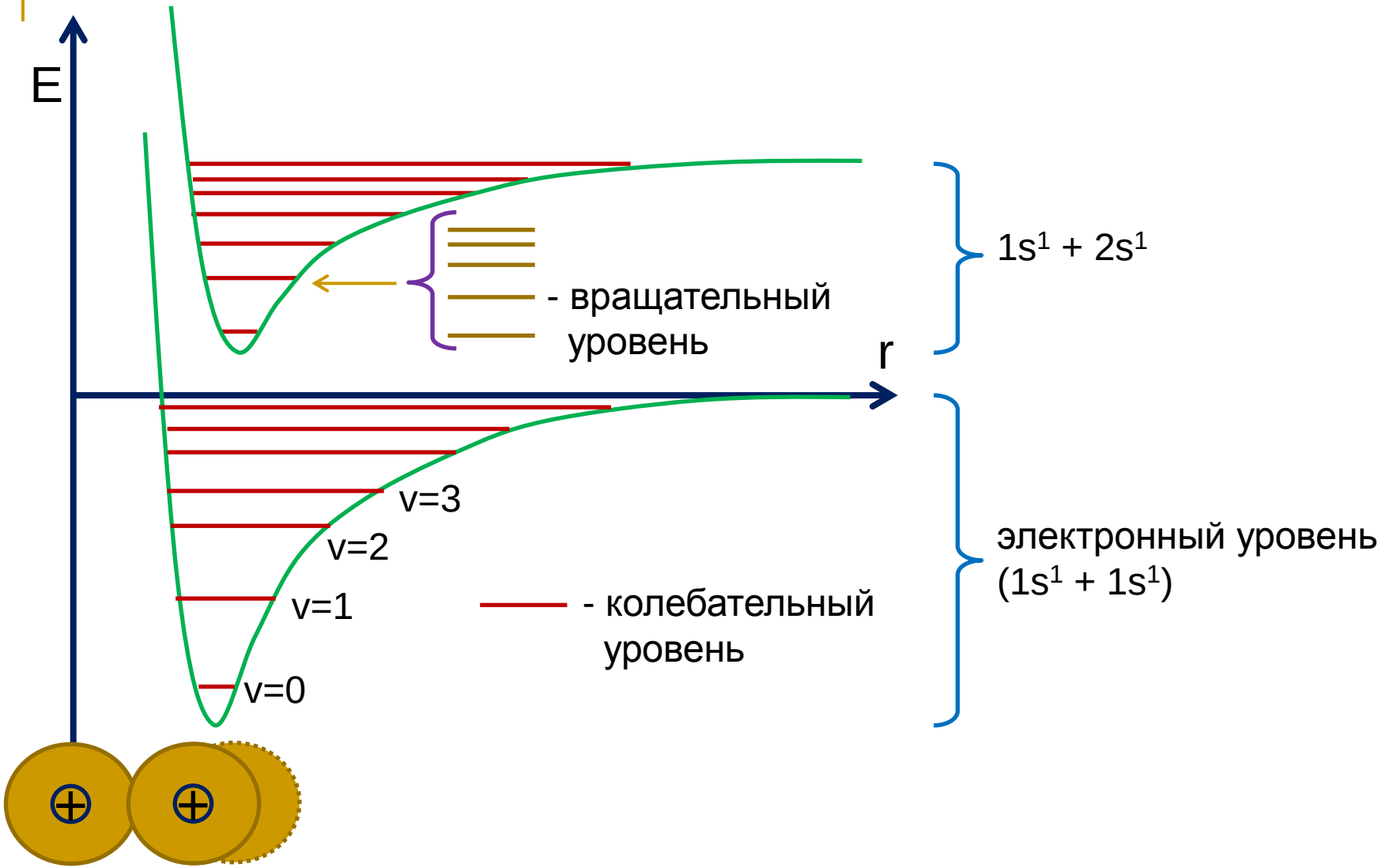
1. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир. 1991. 536 с.
2. Браун Д., Флойд А., Сейнзбери М. Спектроскопия органических веществ. М.: Мир. 1992. 300 с.
3. Иоффе Б.В., Костиков Р.Р., Разин В.В. Физические методы определения строения органических соединений. М.: Высшая школа. 1984. 336 с.
4. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. В 2-х частях. Ч.1. М.: Мир. 1983. 384 с.
5. Мальцев А.А. Молекулярная спектроскопия. М.: Изд-во МГУ, 1980. 272 с.

Примечание: см. также общую литературу по ФМИ

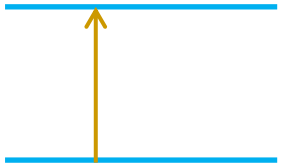
Структура лекции

Энергетические состояния молекул, виды молекулярной спектроскопии, постановка задачи
История открытий
Нормальные колебания многоатомной молекулы
ИК спектроскопия
Спектроскопия КР
Приложения ИКС и СКР

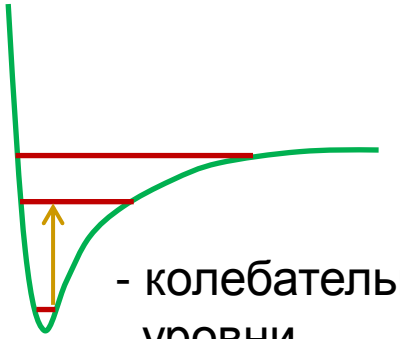
Энергетические уровни двухатомной молекулы



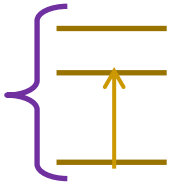
Виды молекулярной спектроскопии



- электронные уровни



- колебательные уровни



- вращательные уровни

Электронная спектроскопия
Колебательная спектроскопия (ИКС, СКР)
Микроволновая (вращательная) спектроскопия

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\omega$$

ν – частота электромагнитного излучения (Гц, c^{-1})
λ – длина волны электромагнитного излучения (нм)
ω – волновое число ($см^{-1}$)

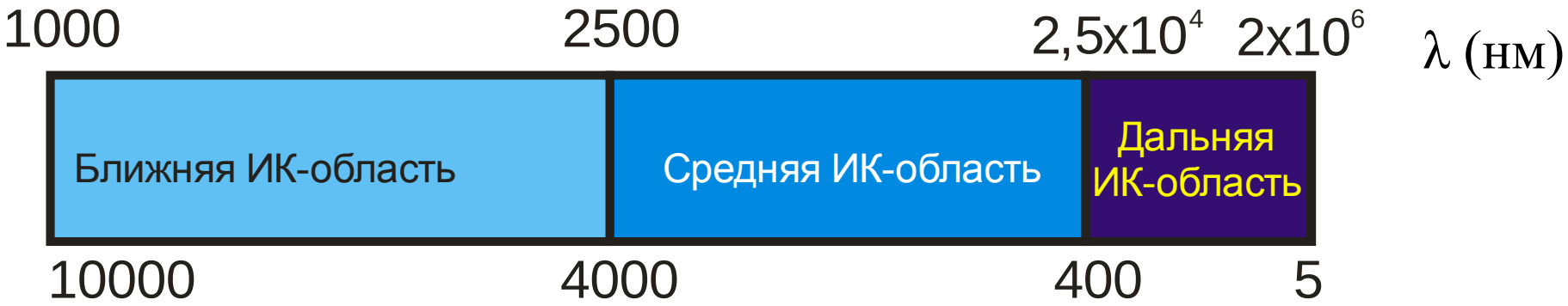
$E^{эл}_{n,n+1}$ ~ 0,1–10^4эВ = 10-10^6 кДж/моль

$E^{кол}_{v,v+1}$ ~ 10^{-3}–10^{-1}эВ = 0,1-10 кДж/моль

$E^{вр}_{j,j+1}$ ~ 10^{-5}–10^{-3}эВ = 10^{-3}-0,1 кДж/моль

$$\frac{N_{i+1}}{N_i} = e^{\left(-\frac{\Delta E_{i,i+1}}{kT}\right)}$$

Области электромагнитного излучения (ИК диапазон)



Обертоны
Водородная связь
Составные частоты основных колебаний

Основные частоты. «Область отпечатков пальцев»

Связи М-Х
Вращательные переходы

Колебательная спектроскопия

История открытий

Уильям Гершель
15.11.1738 – 25.09.1822

1800 г. – У. Гершель открыл инфракрасное излучение

История открытий

Открытие комбинационного рассеяния света(эффект Рамана), февраль 1928 г. (Москва, Калькутта)

Леонид Исаакович Мандельштам

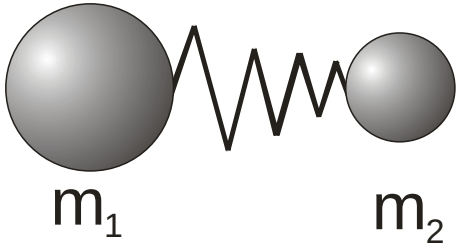
Григорий Самуилович Ландсберг

Чандрасекхара Венката Раман

Кариаманикам Сриниваза Кришнан

1930 год – Ч.В. Раману присуждена Нобелевская премия по физике

Физические основы



$E_v = hc[\omega_e(v+1/2) - \omega_e x_e(v+1/2)^2]$

ω_e – частота собственных колебаний

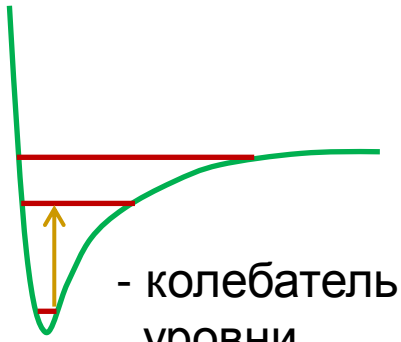
$\omega_e x_e$ – постоянная ангармоничности

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

$$\omega_e = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k_e}{\mu}}$$

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

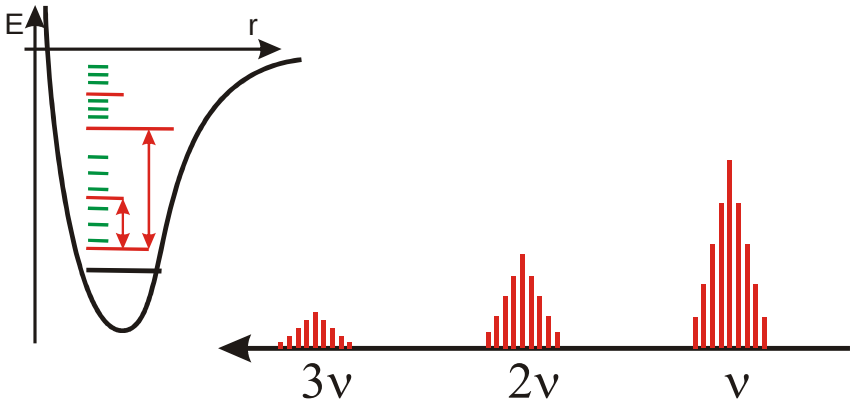
k_e – силовая постоянная связи



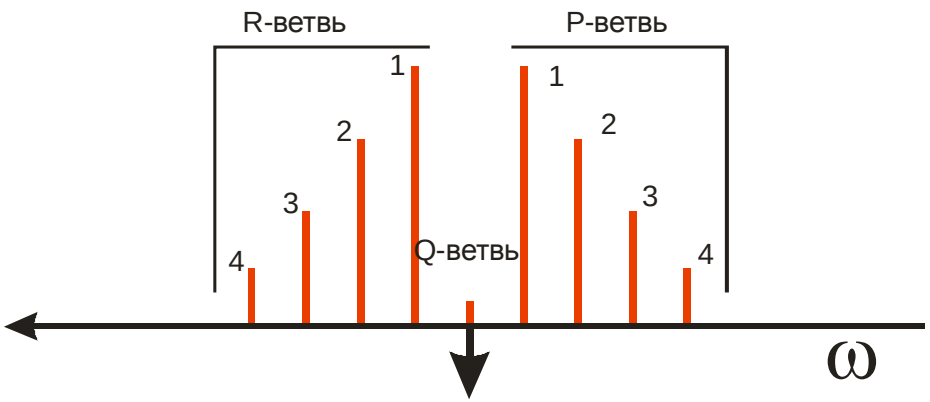
- колебательные уровни

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

Физические основы



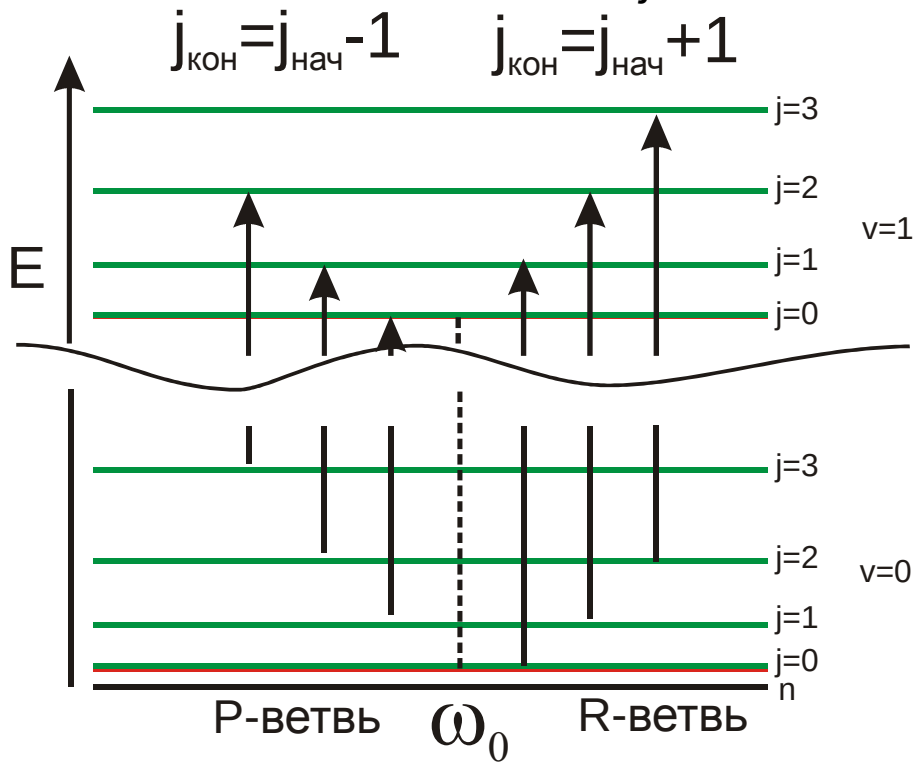
2-й обертон 1-й обертон



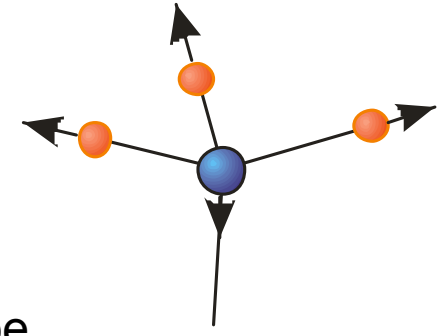
основная полоса поглощения
фундаментальная частота

$\Delta v = 1, 2, \ldots$

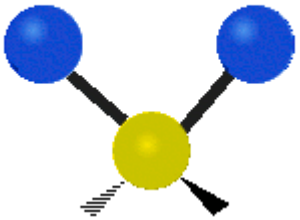
$\Delta j = 1$

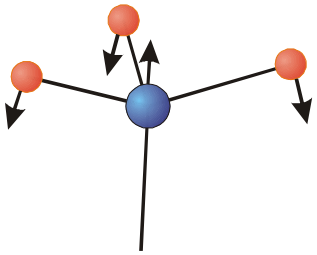


Типы колебаний

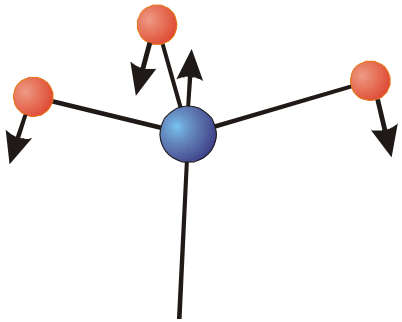


Валентное
симметричное
(**ν(s)**)

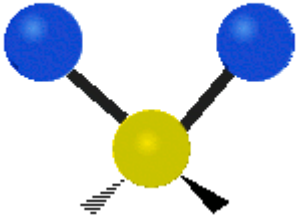


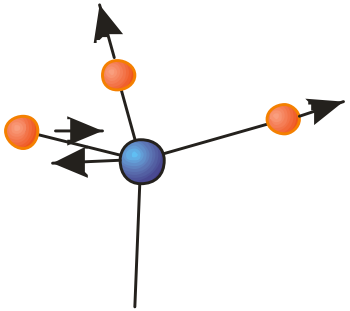


Деформационное
симметричное
(**δ(s)**)



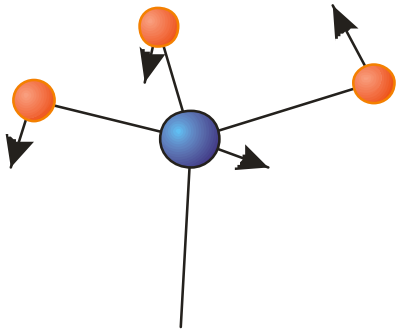
Валентное
антисимметричное
(**ν(as), ν(a)**)



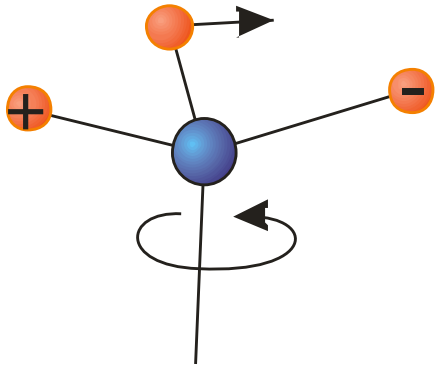


Деформационное
антисимметричное
(**δ(as)**)

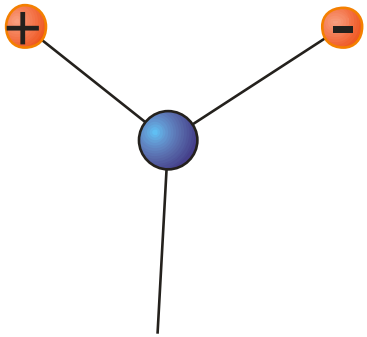
Типы колебаний



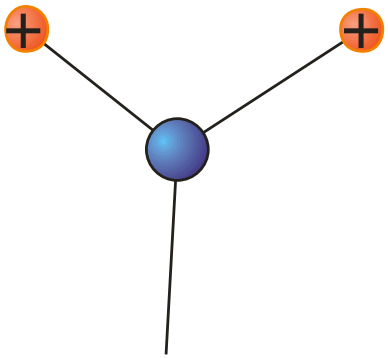
Маятниковое
(ρ)



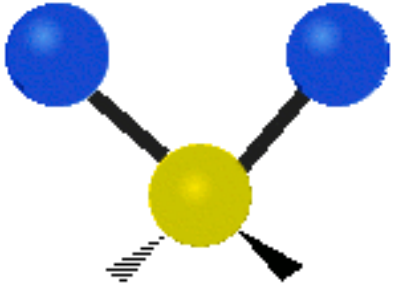
Крутильное
(τ)

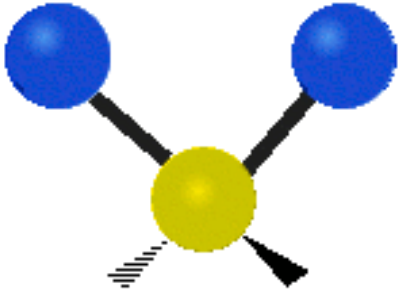


Крутильно-
деформационное
(τ)



Деформационно-
веерное
(ω)





Нормальные колебания

Число нормальных колебаний (N):

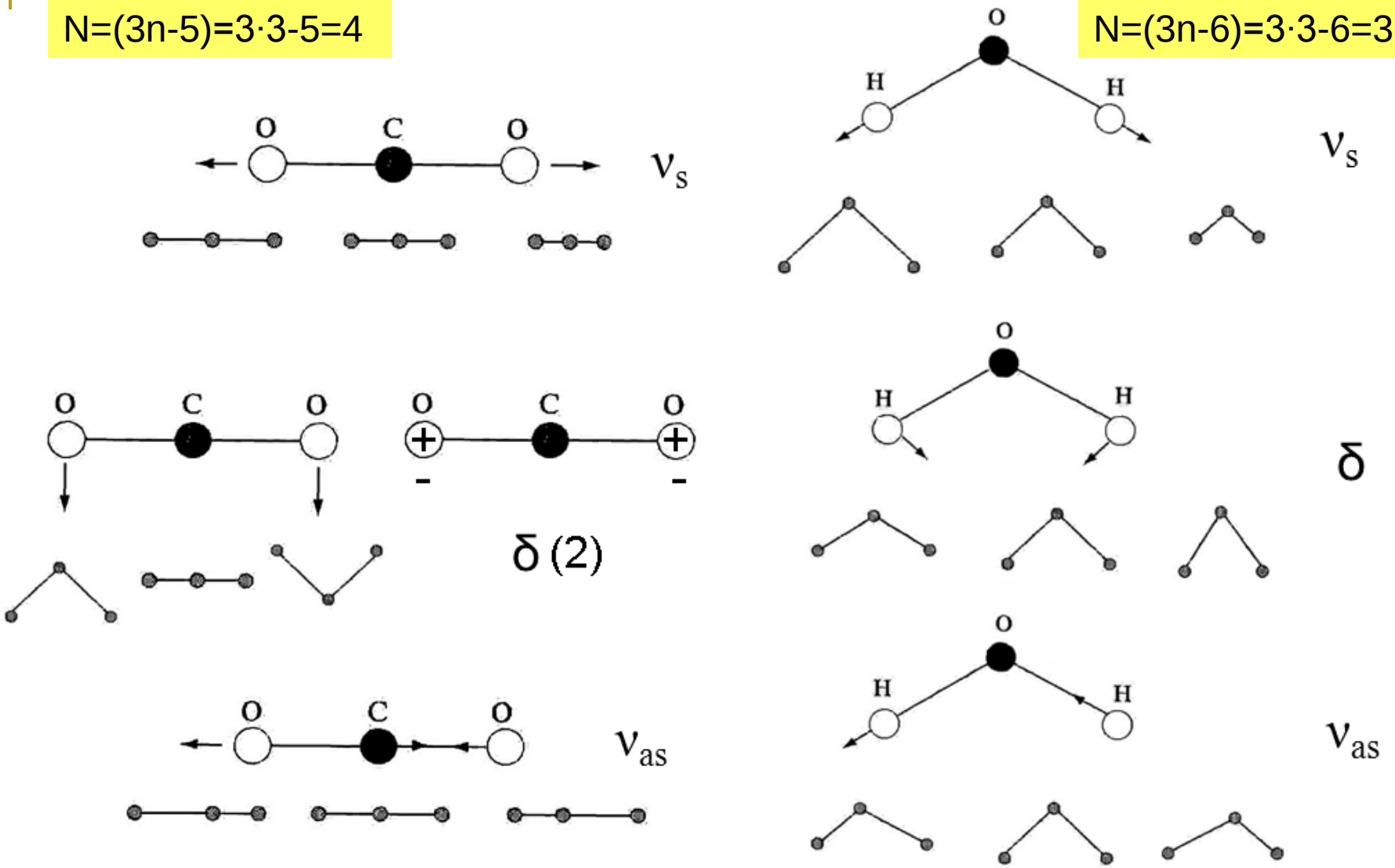
N=(3n-6) - для нелинейных молекул

N=(3n-5) - для линейных молекул

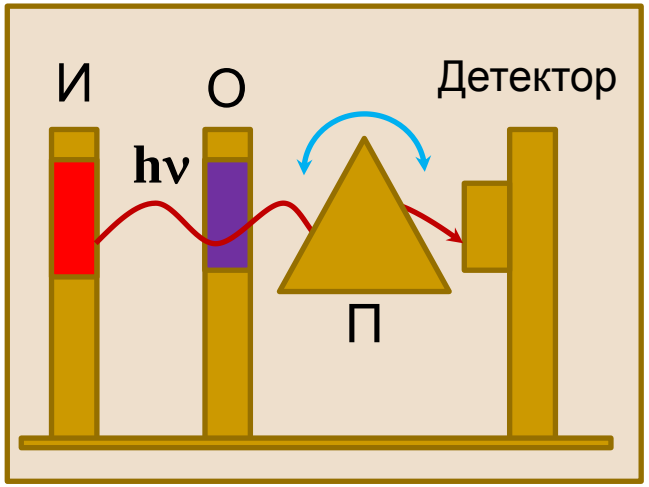
Нормальные колебания молекул CO_2 и H_2O

N=(3n-5)=3·3-5=4

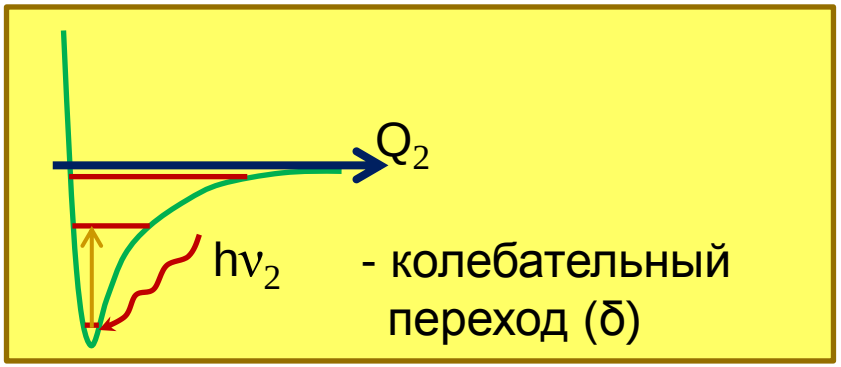
N=(3n-6)=3·3-6=3

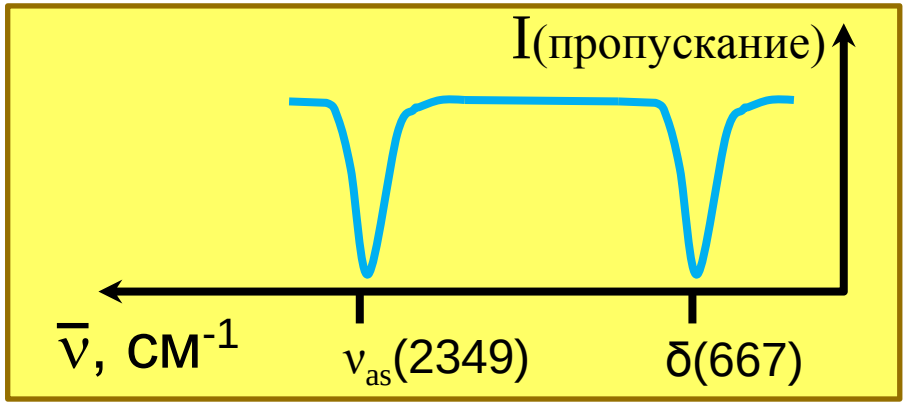


ИК-спектроскопия. Принцип метода.

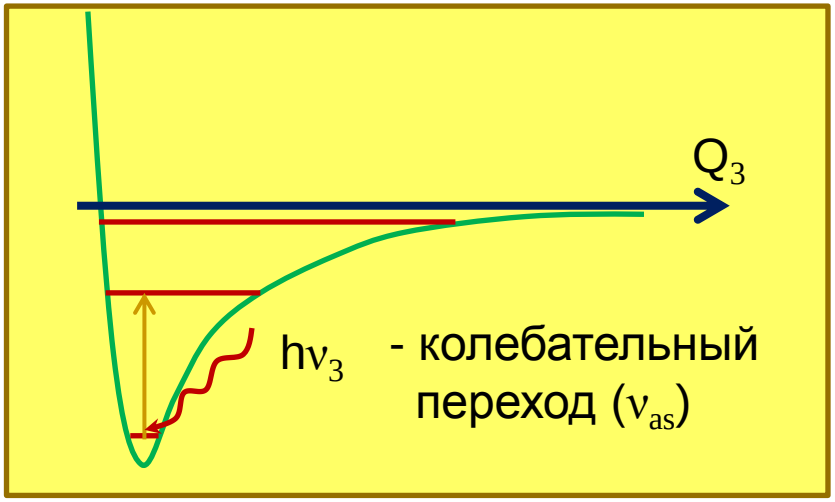


И - источник ИК излучения (полихроматич. спектр)
О – исследуемый образец
П – призма (дифракционная решетка, монохроматор)





ИК-спектр CO_2 (газ)



Правила отбора для ИК спектроскопии

Правило отбора: в ИК спектре проявляются колебания, приводящие к **изменению дипольного момента** молекулы **(μ)**

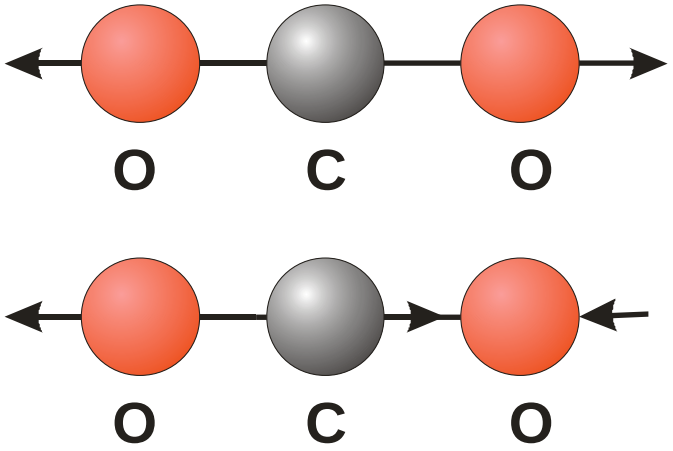
$$(d\mu/dQ)_{Q=0} \neq 0$$

$d\mu/dQ=0$

колебание не активно в ИК спектре

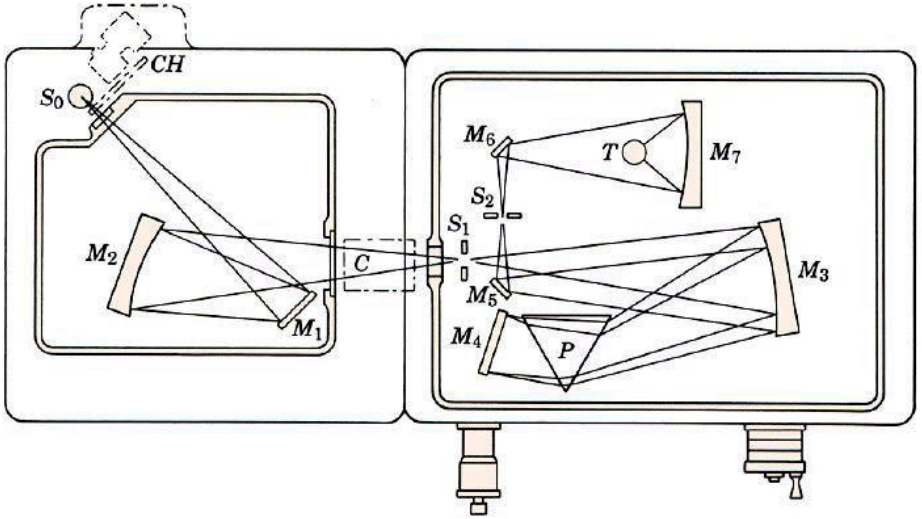
$d\mu/dQ\neq0$

колебание активно в ИК спектре

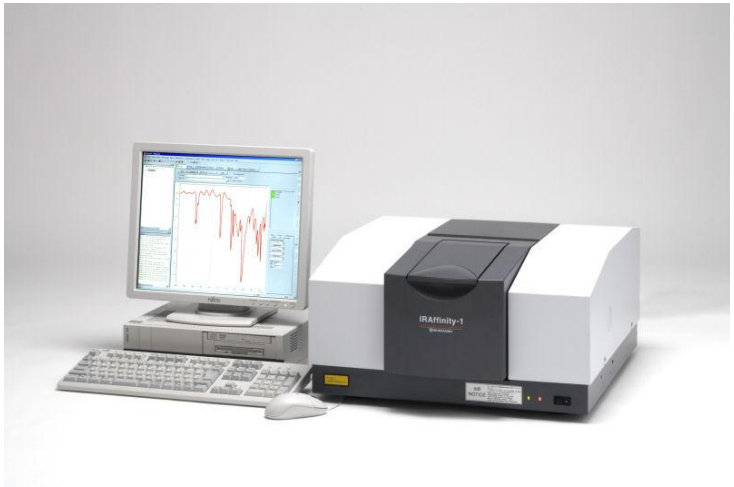


ν_{as}=2349 см$^{-1}$

ИК-спектроскопия. Техника эксперимента.



Первый серийный ИК-спектрометр Perkin Elmer Model 12. 1944 г.



Современный ИК-спектрометр

ИК-спектроскопия. Техника эксперимента.

Исследовательские комплексы, включающие ИК-спектрометр

19

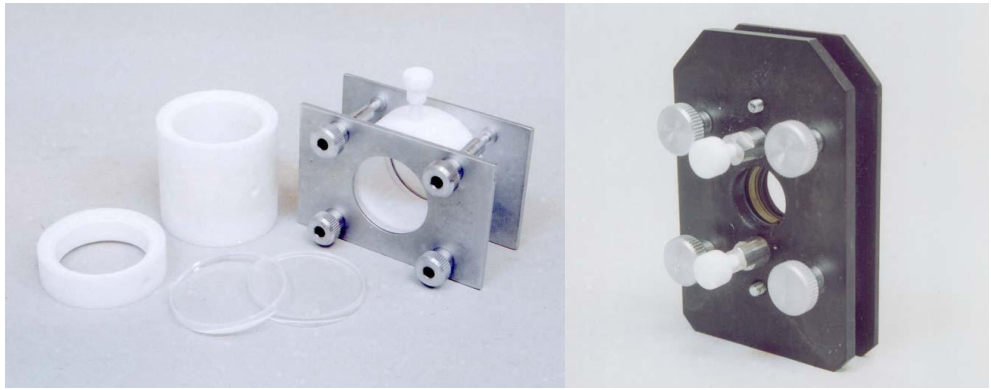
ИК-спектроскопия. Техника эксперимента (Аксессуары)

Держатель таблеток

Приставка для измерения пропускания пластин

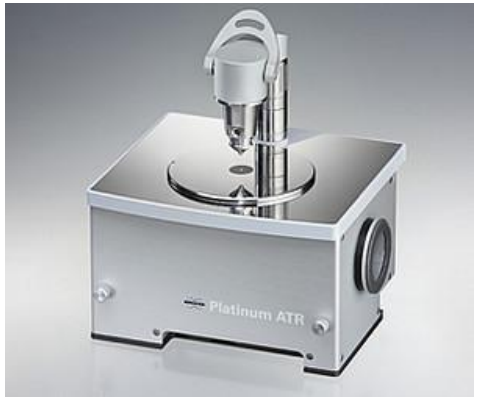
Пресс и матрица для приготовления таблеток

Кювета газовая

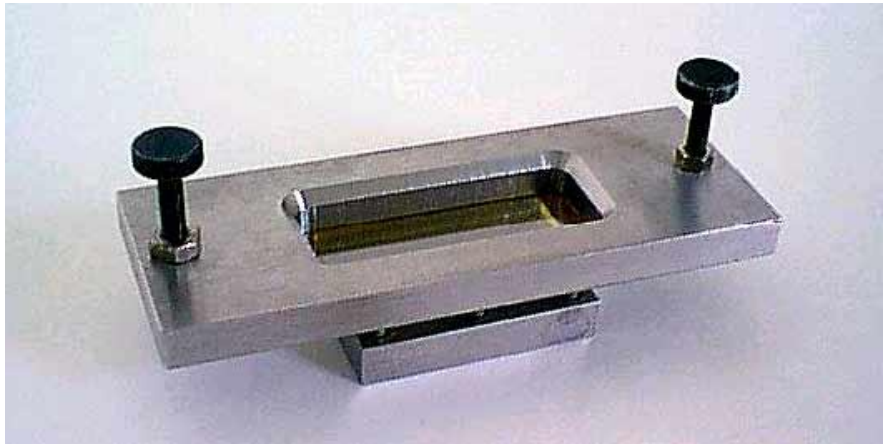


Кювета жидкостная разборная

ИК-спектроскопия. Техника эксперимента (Аксессуары)



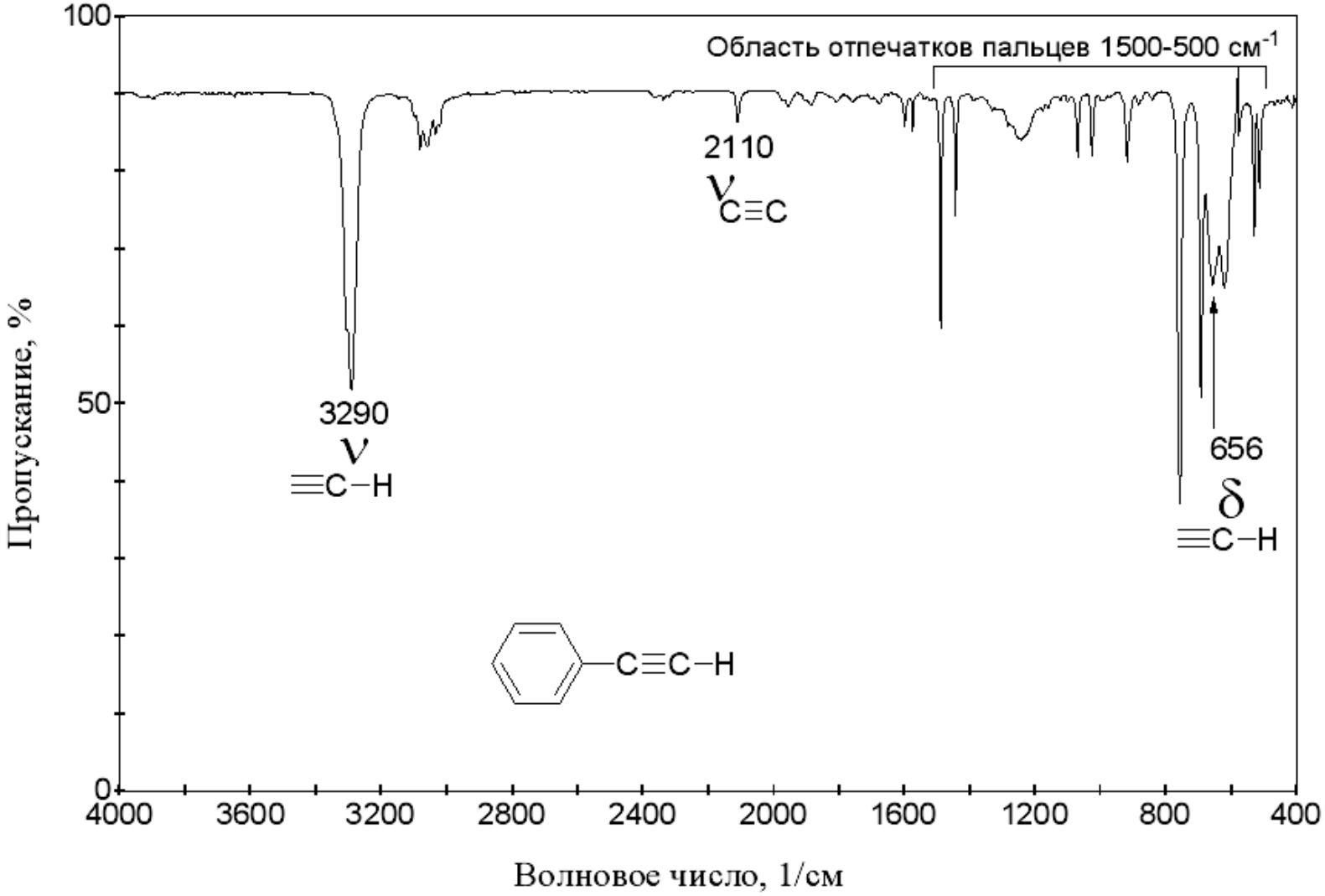
Приставка однократного нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО)



Приставка многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО)

Приставка зеркального отражения ПЗО

ИК-спектроскопия. Пример ИК спектра.



ИК-спектроскопия. Особенности метода.

Способы подготовки образца

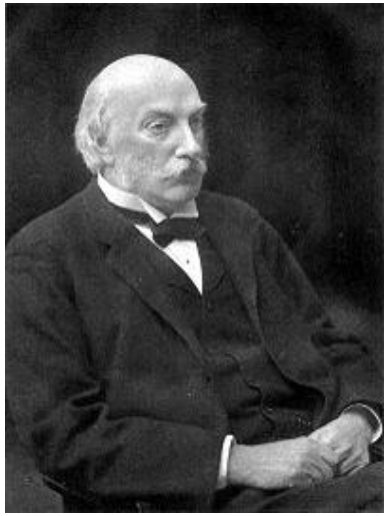
- Однородный образец (пластина, жидкость между прозрачных в ИК области пластин)
- Съемка с поверхности
- Суспензия исследуемого вещества в вазелиновом масле
- Таблетка смеси исследуемого вещества с бромидом калия

Другие особенности

- Неразрушающий метод (при определенных способах записи спектра)
- Метод обеспечивает точные измерения, не требующие внешней калибровки
- Можно увеличить скорость записи спектра, получая сканирование каждую секунду, тем самым увеличить чувствительность – быстрые сканирования суммируются, чтобы уменьшить долю случайных шумов
- Прибор механически прост, имеется только одна подвижная часть.

КР-спектроскопия. Физические основы.

Рэлеевское рассеяние - рассеяние света без изменения длины волны на частицах, неоднородностях или других объектах. Эквивалентная формулировка — рассеяние света на объектах, размеры которых меньше его длины волны.

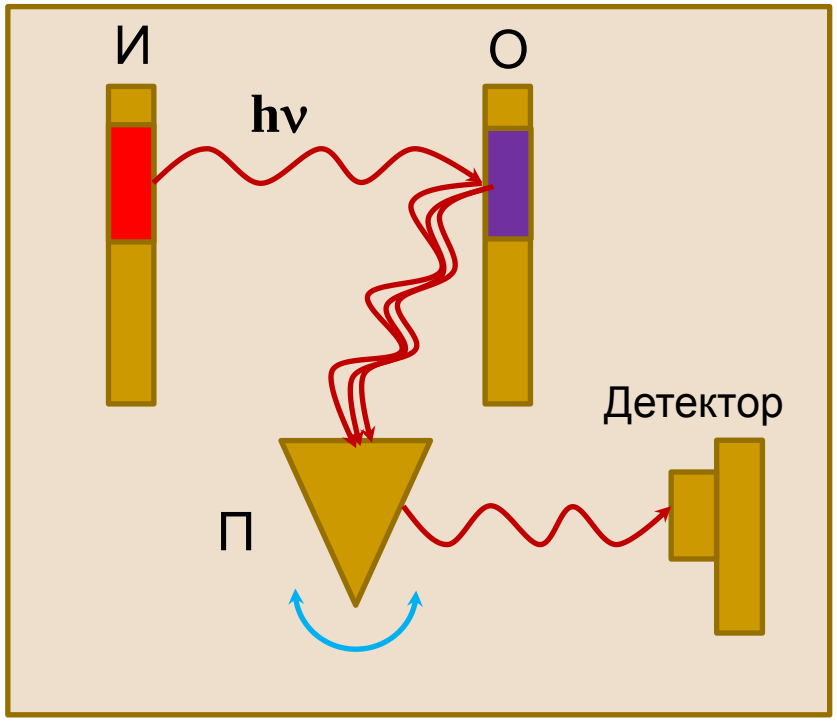


Джон Уильям Стретт (лорд Рэлей)
(12.11.1842 – 30.06.1919)

Комбинационное рассеяние света (эффект Рамана) - рассеяние оптического излучения на молекулах вещества (твёрдого, жидкого или газообразного), сопровождающееся изменением его частоты.

КР-спектроскопия. Техника эксперимента.

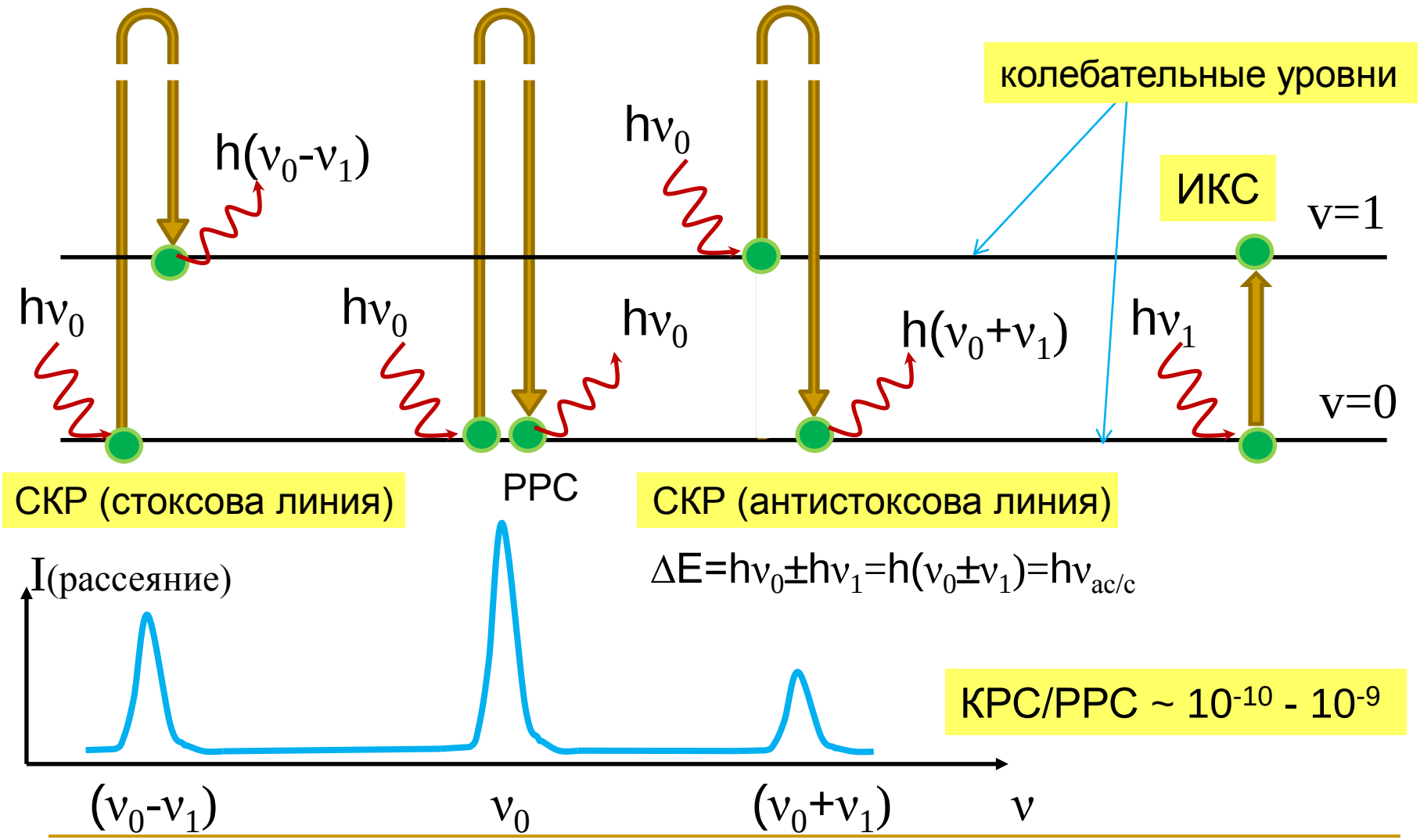
Схема КР-спектрометра



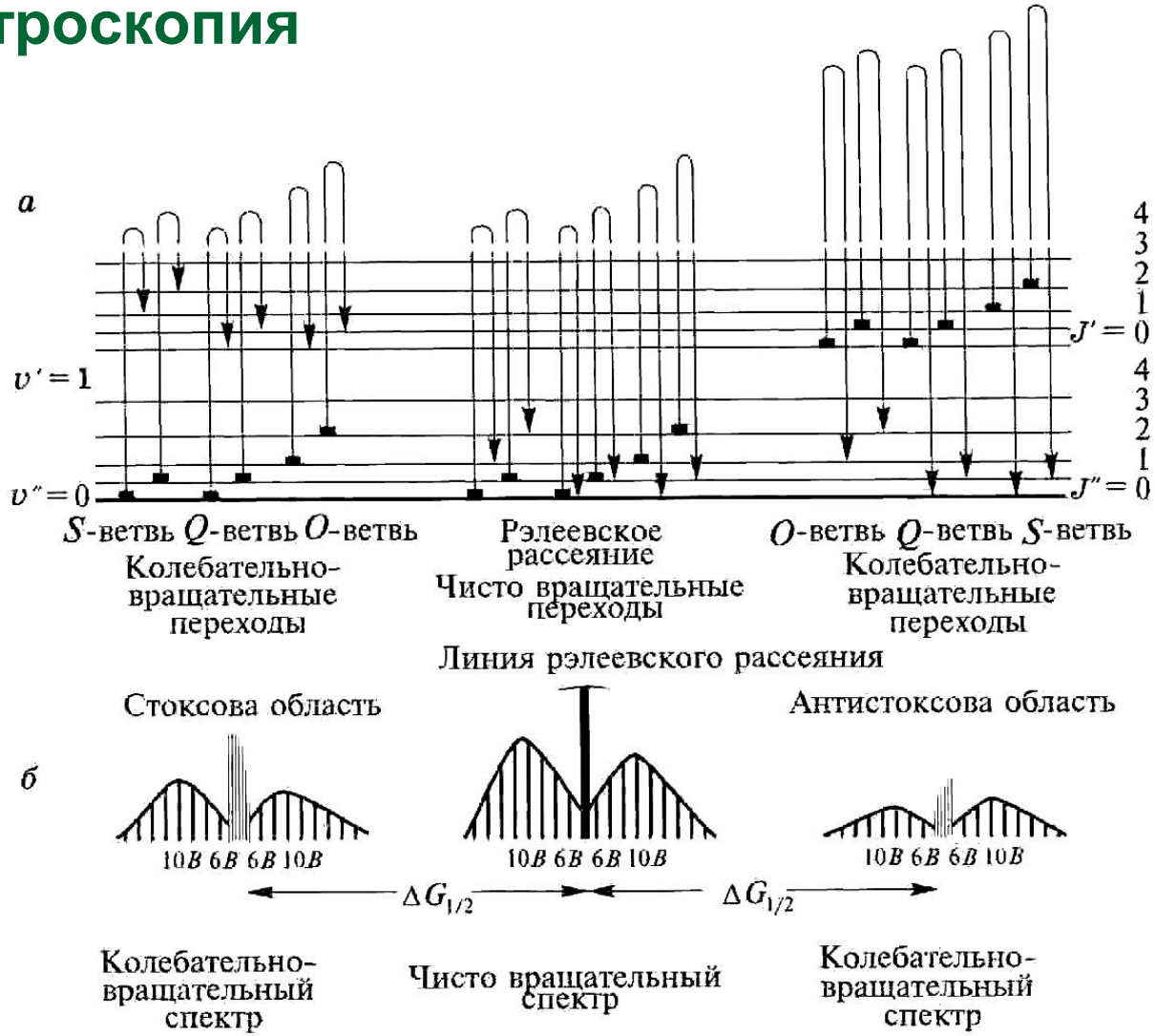
Современный КР-спектрометр (RMP-300)

И - источник монохроматического излучения (лазер, λ~1000 нм)
О – исследуемый образец
П – призма/монохроматор, интерферометр)

Спектроскопия комбинационного рассеяния (СКР). Физические основы.



КР-спектроскопия



Схематическое представление вращательных и колебательно-вращательных переходов при КР: *а* — схема переходов; *б* — вращательный и колебательно-вращательный спектры КР.

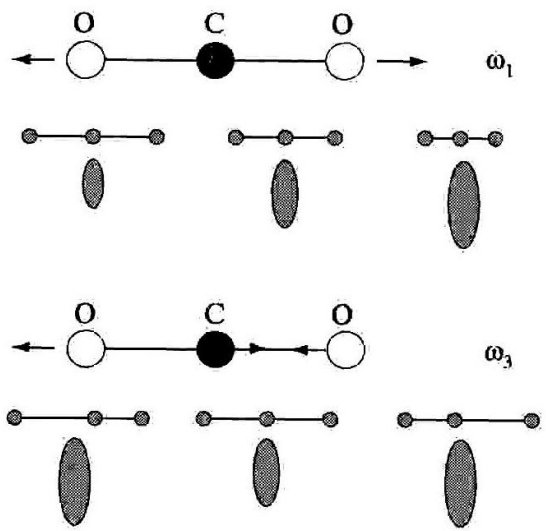
Правила отбора для спектроскопии КР

$$\mu = \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \ldots$$

μ – индуцированный дипольный момент
α – поляризуемость молекулы
I – интенсивность рассеяного излучения

$$I = \frac{16\pi^4 \nu^4}{3c^2} |\mu|^2$$

$$\alpha = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix}$$



КР

ИК

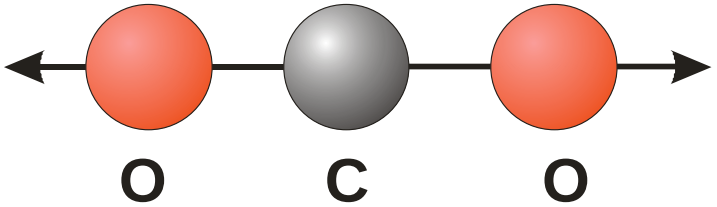
КР-спектроскопия. Физические основы.

Правило отбора:
В спектре комбинационного рассеяния проявляются колебания, приводящие к **изменению поляризуемости** молекулы.

$$(d\alpha/dQ)_{Q=0} \neq 0$$

$d\alpha/dQ=0$

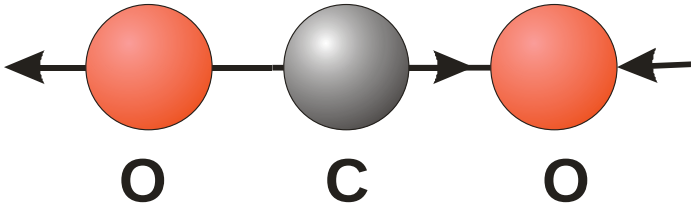
Колебание активно в спектре КР



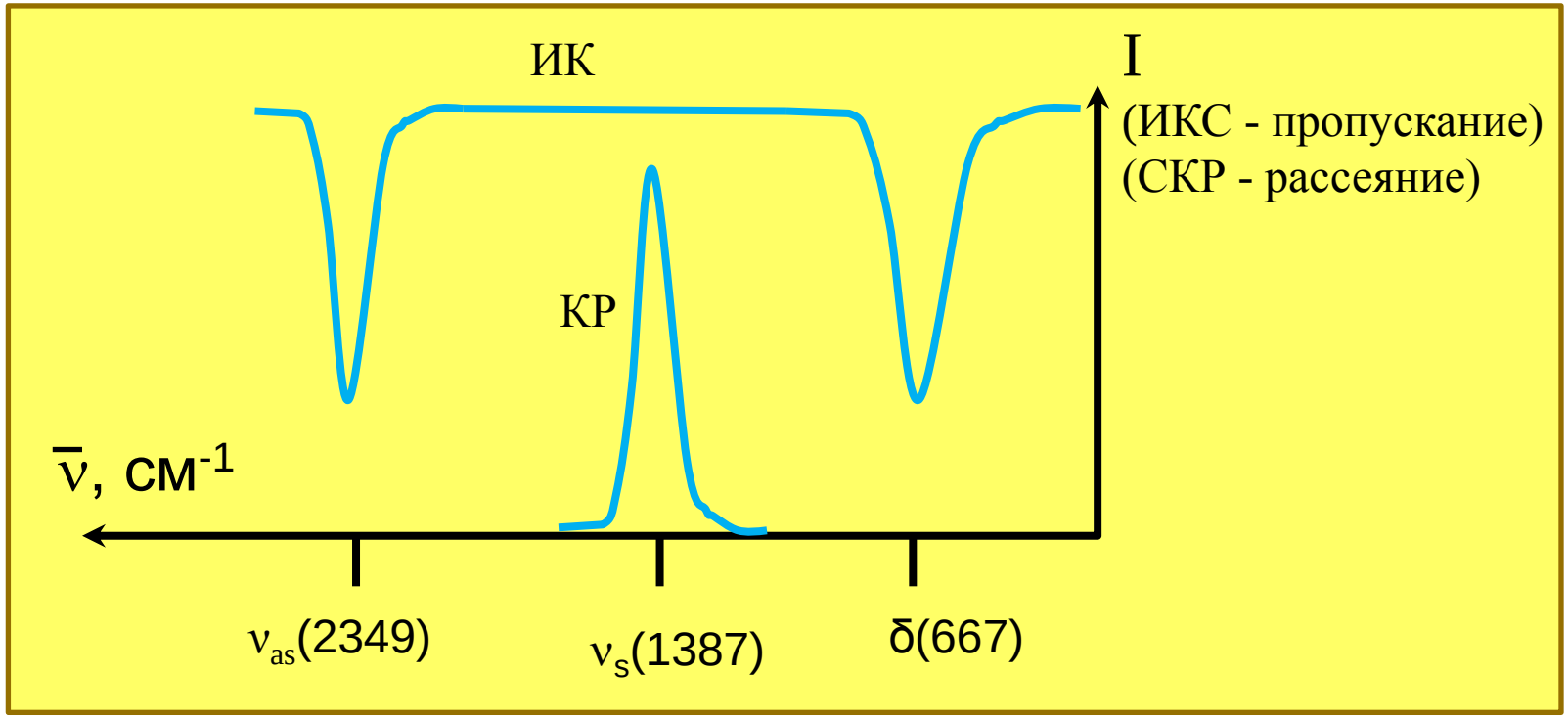
ν_s=1387 см$^{-1}$

$d\alpha/dQ\neq0$

колебание не активно спектре КР



Колебательный спектр CO_2 (г)



Правило альтернативного запрета: если молекула имеет центр симметрии, то колебания, активные в ИК-спектре, неактивны в КР-спектре, и наоборот

ИК: колебания полярных групп (CO, $-NH_2$, -OH)

КР: колебания неполярных групп (C=C, C≡C)

КР-спектроскопия. Особенности метода.

Может использоваться для исследования твердых, жидких и газообразных образцов
Не требуется пробоподготовка
Неразрушающий метод анализа
Не требует вакуумирования
Быстрый метод, спектр регистрируется достаточно быстро
Можно работать с водными растворами (в отличие от ИК-спектроскопии)
Можно работать в стеклянной посуде
Можно использовать волоконную оптику для удаленной регистрации спектра
Можно изучать объекты ~1 мкм (микроскопия)

недостатки
Трудности при работе с малыми концентрациями
Возможно влияние флуоресценции

Задачи, решаемые колебательной спектроскопией

- идентификация веществ,
- определение отдельных химических связей и групп в молекулах
- исследование внутри- и межмолекулярных взаимодействий, водородных связей
- исследование различных видов изомерии,
- исследование фазовых переходов,
- исследование адсорбирующих молекул и катализаторов,
- обнаружение микропримесей веществ, загрязняющих окружающую среду
- измерение размера наночастиц
- исследование распределения напряжений, дислокаций
- измерение степени структурного беспорядка в различных твердых веществах
- определение энергетических диаграмм молекул

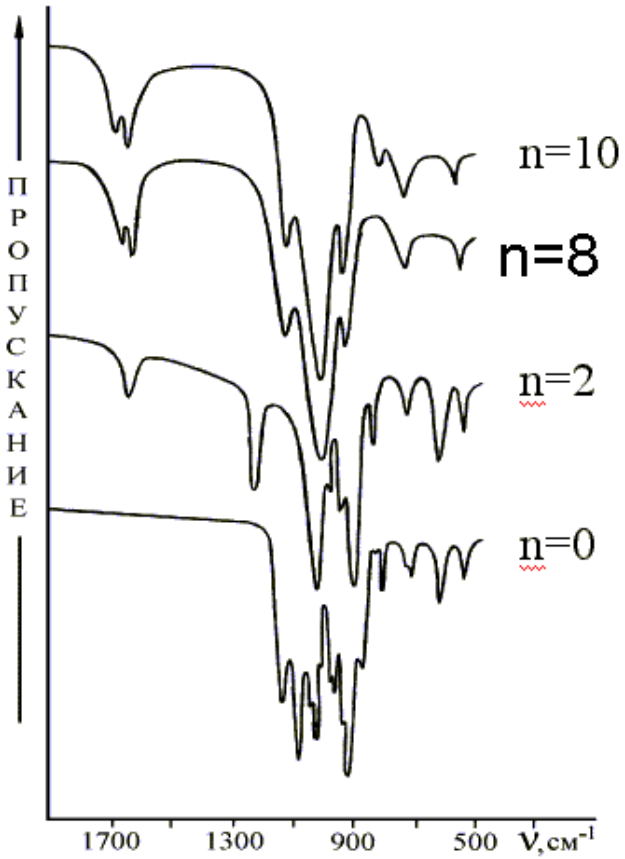
и др.

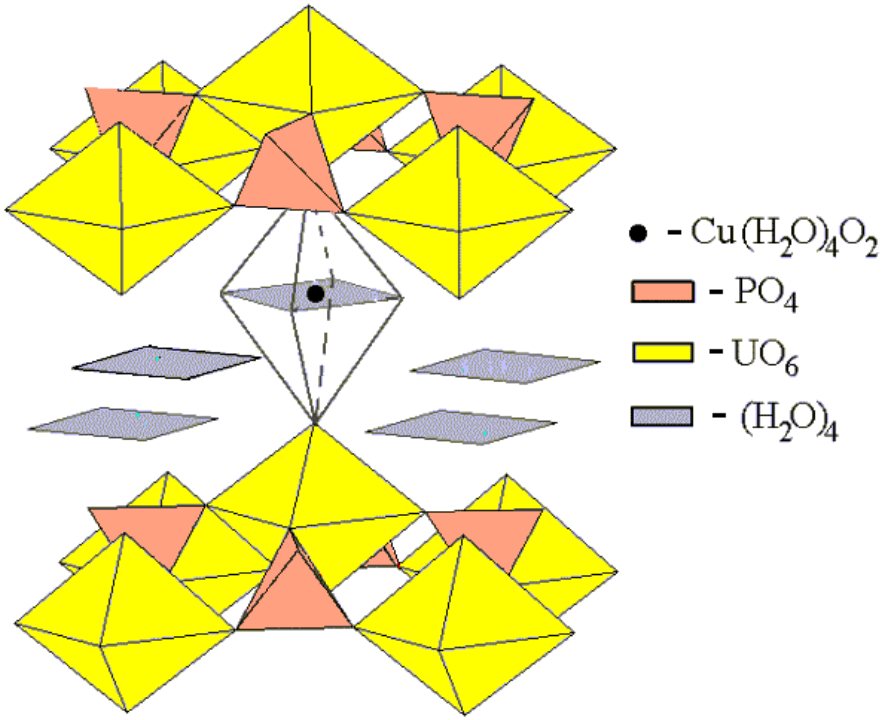
Области применения колебательной спектроскопии

- материаловедение при исследовании любых типов неорганических и органических материалов, включая полупроводниковые элементы
- нанотехнологии для исследования любых типов наноструктур в минералогии при изучении драгоценных камней, минералов
- в органической химии при изучении механизмов реакций и характеризации продуктов синтеза
- при разработке и контроле различных производственных процессов
- при проведении криминалистической и таможенной экспертиз
- в фармацевтике при разработке и контроле производства таблетированных форм и кремов
- в косметологии для оценки эффективности косметических средств
- в биологии для изучения культур микроорганизмов, клеточных культур, тканей и природных волокон.

Решение структурных задач с помощью колебательной спектроскопии

- Полный фактор-групповой анализ
- Концепция групповых частот (квазимолекулярный спектральный анализ)

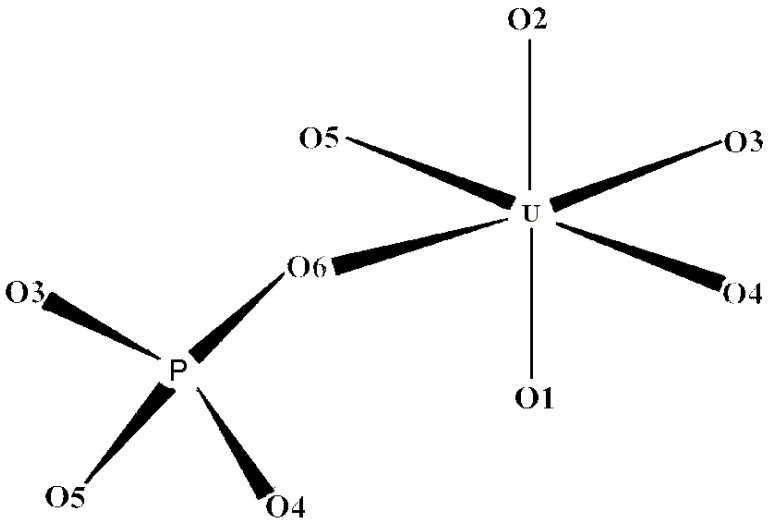




ИК спектры соединений $Cu(PUO_6)_2 \cdot nH_2O$
и кристаллическая структура $Cu(PUO_6)_2 \cdot 8H_2O$

Отнесение полос в ИК спектре и спектре КР соединения $Cu(PUO_6)_2 \cdot 8H_2O$

ИК, $см^{-1}$	КР, $см^{-1}$	Отнесение
1109 ср. 1000 с.	1110 1000	$\nu_3(PO_4^{3-})$
	990 ср.	$\nu_1(PO_4^{3-})$
616 сл. 543 ср.		$\nu_4(PO_4^{3-})$
462 пл.	404 сл.	$\nu_2(PO_4^{3-})$
297 ср.	290 сл.	$\nu(U\text{-}PO_4^{3-})$
928 ср. 918 ср.		$\nu_3(UO_2^{2+})$
811 сл. 797 сл.	825 с.	$\nu_1(UO_2^{2+})$
256 ср.		$\nu_2(UO_2^{2+})$
1650 ср. 1670 ср.		$\nu_2(H_2O)$



См. также слайд №22