

Спектроскопическими методами анализа называются методы, основанные на взаимодействии вещества с электромагнитным излучением.

Одним из важнейших понятий, используемых в спектроскопии, является понятие **спектра**.

Спектр – это последовательность квантов энергии электромагнитных колебаний, поглощенных, выделившихся или рассеянных при переходах атомов или молекул из одних энергетических состояний в другие.

Спектроскопические методы	Спектральная область	Изменяют свою энергию
Ядерно-физические	0,005 – 1,4 Å	Ядра
Рентгеновские	0,1 – 100 Å	Внутренние электроны
Вакуумная УФ-спектроскопия	10 – 180 нм	Валентные электроны
УФ-спектроскопия	180 – 400 нм	Валентные электроны
Спектроскопия в видимой области	400 – 780 нм	Валентные электроны
Ближняя ИК-спектроскопия	780 – 2500 нм	Молекулы (колебательная энергия)
ИК-спектроскопия	4000 – 400 см ⁻¹	Молекулы (колебательная, вращательная энергия)
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)

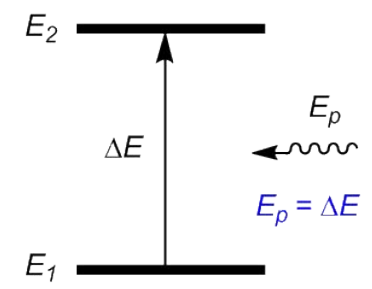
Инфракрасная спектроскопия (*колебательная спектроскопия, средняя инфракрасная спектроскопия, ИК-спектроскопия, ИКС*) — раздел [спектроскопии](#), изучающий взаимодействие [инфракрасного излучения](#) с [веществом](#).

При пропускании инфракрасного излучения через вещество происходит возбуждение [колебательных движений молекул](#) или их отдельных фрагментов. При этом наблюдается ослабление интенсивности света, прошедшего через образец.

Появление полос в молекулярных спектрах связано с существованием в молекуле трех видов движения: электронного, колебательного и вращательного. Энергию молекулы E можно приближенно представить в виде суммы [электронной \$E_e\$](#) , [колебательной \$E_v\$](#) и вращательной E_r энергий:

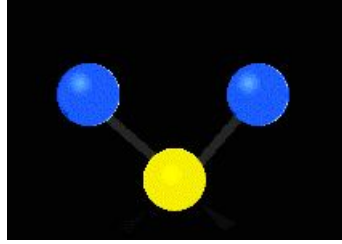
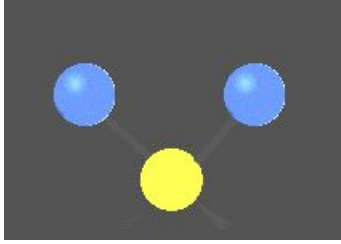
$$E = E_e + E_v + E_r$$

$$E_e \gg E_v \gg E_r$$



$$E_p = h\nu. \quad \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}. \quad \text{См}^{-1}$$

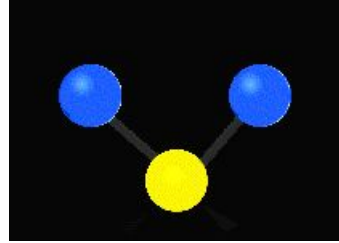
Валентные колебания



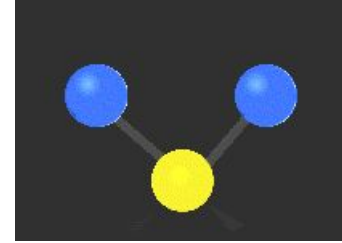
Симметричное
антисимметричное

Деформационные колебания

плоскостные колебания

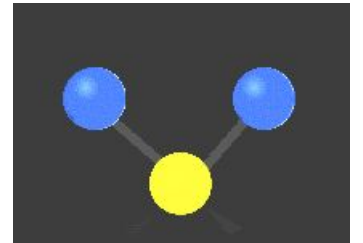
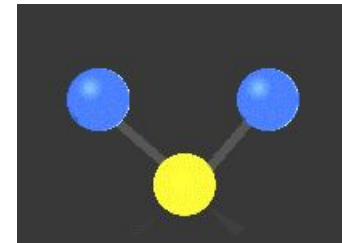


ножничное



маятниковое

внеплоскостные колебания

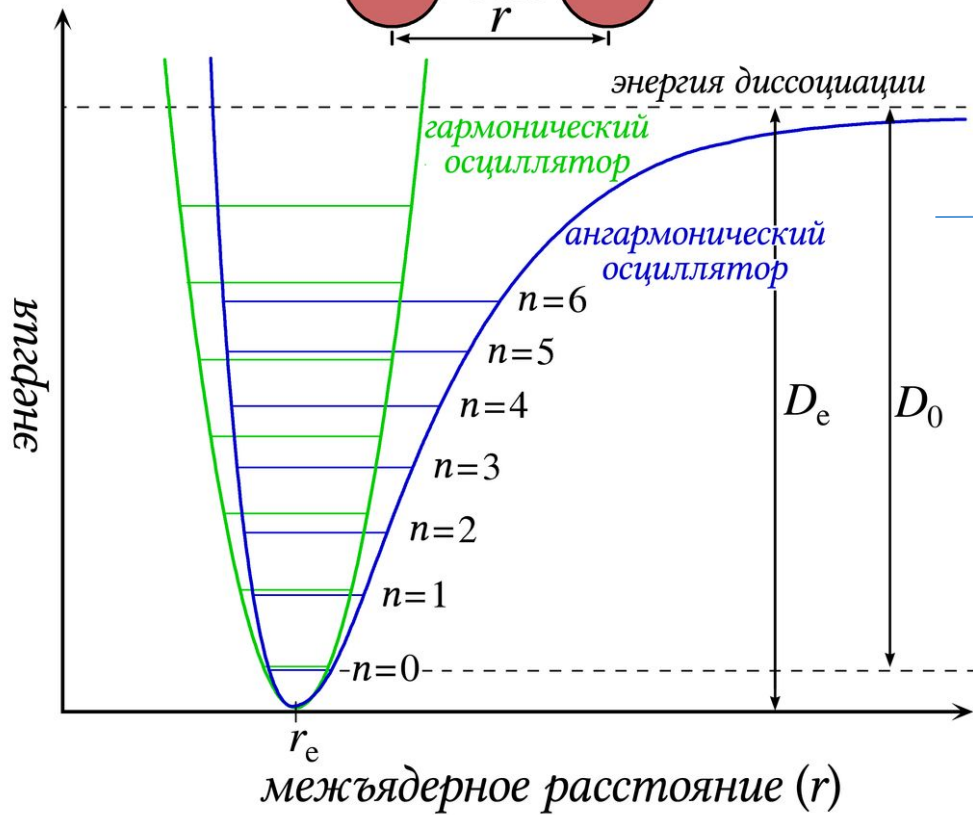
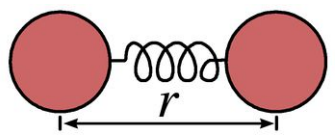


верное

крутильное

**Виды
колебани
й
молекул**

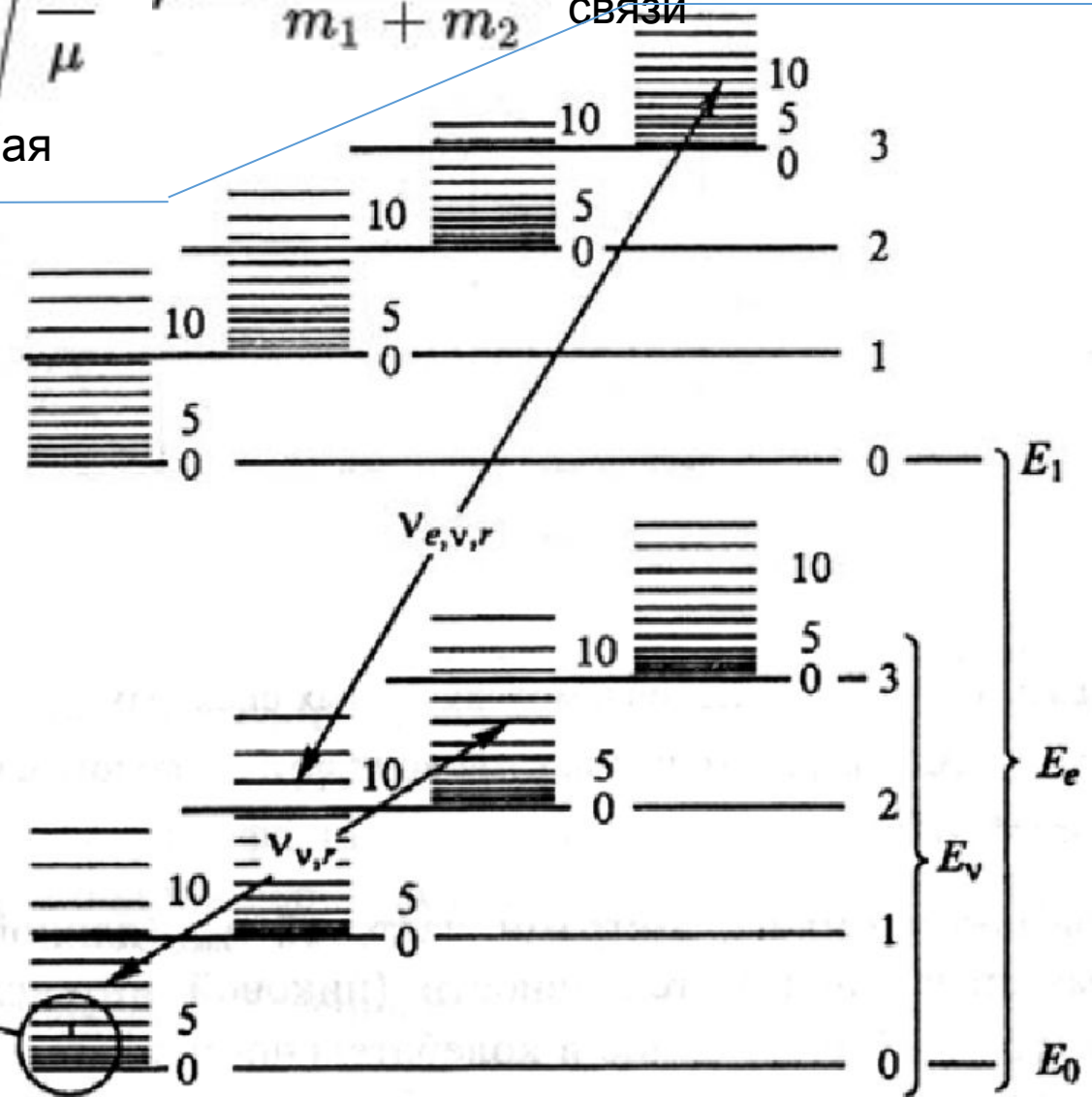
- валентные колебания (ν), которые происходят в направлении химических связей и при которых изменяются межатомные расстояния;
- деформационные колебания (δ), при которых изменяются валентные углы, а межатомные расстояния остаются постоянными.



$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

К – силовая постоянная связи

μ - приведенная масса

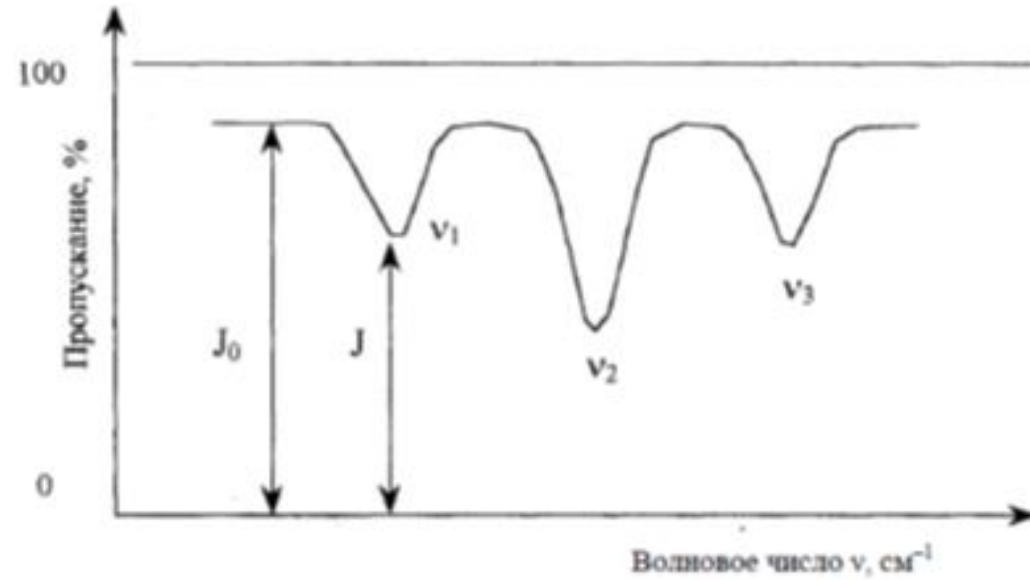


Гармонический осциллятор (в классической механике) — система, которая при смещении из положения равновесия испытывает действие возвращающей силы F , пропорциональной смещению x .

Электронно-колебательно-вращательные переходы в двухатомной молекуле



Уильям
Кобленц



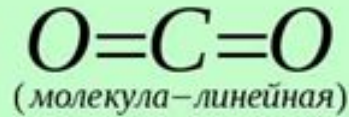
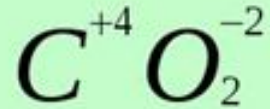
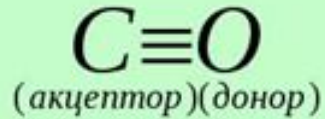
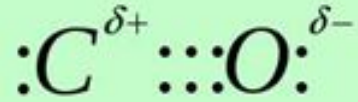
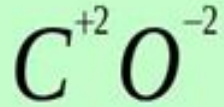
Интенсивности этих полос J различны и обычно измеряются в процентах пропускания $T = \frac{J}{J_0} \cdot 100 \%$, или поглощения $T = \frac{(J_0 - J)}{J} \cdot 100 \%$.

В ИК-спектроскопии спектр поглощения (или пропускания) представляют в координатах оптическая плотность (или интенсивность пропускания) - волновое число.

Строение молекул

Оксид углерода (II)

Оксид углерода (IV)



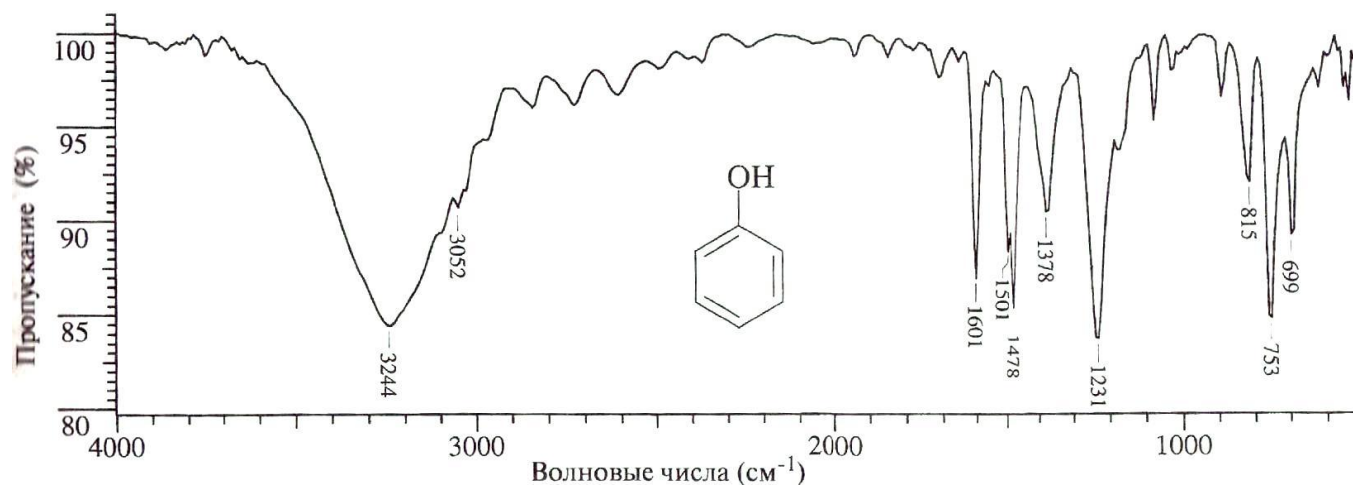
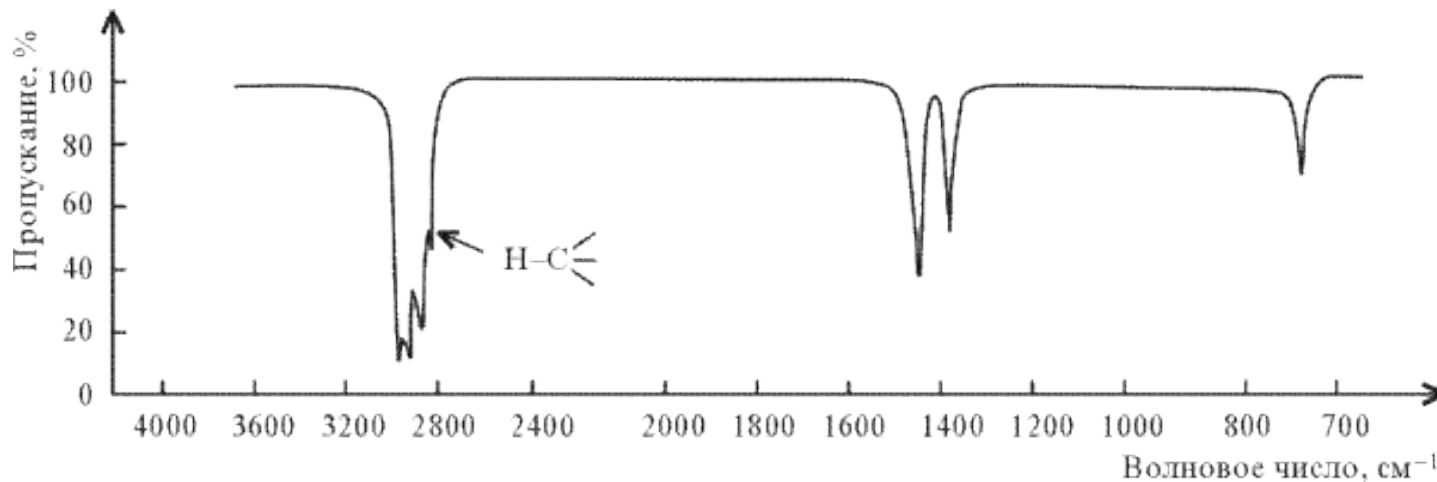
- Область колебания молекулярного скелета С-С
- Область колебания функциональных групп, в частности кратных связей

Дипольный момент – изменение дипольного момента

Таблица ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ЧАСТОТЫ КОЛЕБАНИЙ НЕКОТОРЫХ ГРУПП

Группа колебаний) (тип Волновое число, см^{-1})

O–H (валентные)	3350–3250
N–H (валентные)	3460–3280
C–H (валентные)	2980–2850
C–C (валентные)	2300–2100
C=O (валентные)	1870–1650
C=N (валентные)	1620–1560
C=C (валентные)	1645–1615
N–H деформационные)	1650–1590
C–H (деформационные)	1470–1360
O–H (деформационные)	1440–1260



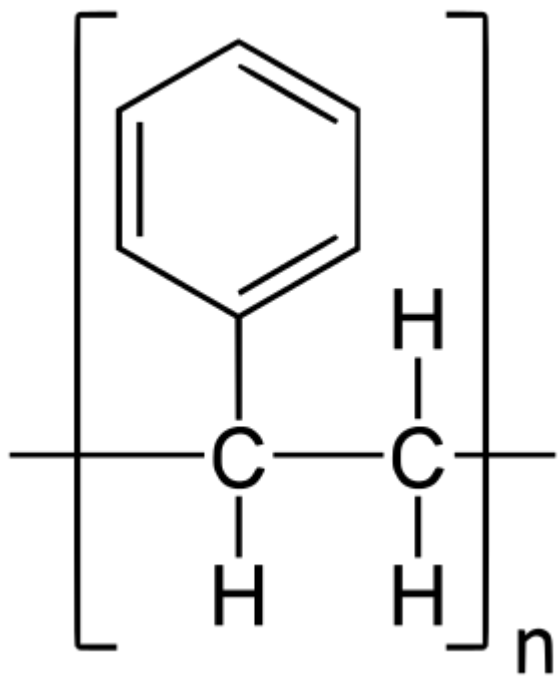
По принципу получения спектра приборы для ИК-области можно разделить на две основные группы: **диспергирующие** и **недиспергирующие**

Основные части **классического спектрофотометра** - источник непрерывного теплового излучения, монохроматор, неселективный приемник излучения. Кювета с веществом (в любом агрегатном состоянии) помещается перед входной (иногда за выходной) щелью. В качестве диспергирующего устройства монохроматора применяют призмы из различных материалов (LiF, NaCl, KCl, CsF и др.) и дифракции решетки. Последовательное выведение излучения различных длин волн на выходную щель и приемник излучения (сканирование) осуществляется поворотом призмы или решетки.

В **фурье-спектрометрах** отсутствуют входная и выходная щели, а основной элемент - интерферометр. Поток излучения от источника делится на два луча, которые проходят через образец и интерферируют. Разность хода лучей варьируется подвижным зеркалом, отражающим один из пучков. Первоначальный сигнал зависит от энергии источника излучения и от поглощения образца и имеет вид суммы большого числа гармоничных составляющих. Для получения спектра в обычной форме производится соответствующее фурье-преобразование с помощью встроенной ЭВМ.

Недостатки: невозможность регистрации слабых сигналов из-за малого отношения сигнал: шум, что сильно затрудняет работу в далекой ИК-области; сравнительно невысокая разрешающая способность длительная (в течение минут) регистрация спектров.

Достоинства: высокое отношение сигнал: шум, возможность работы в широком диапазоне длин волн без смены диспергирующего элемента, быстрая (за секунды и доли секунд) регистрация спектра, высокая разрешающая способность (до $0,001 \text{ см}^{-1}$) **Недостатки:** сложность изготовления и высокая стоимость.



полистирол