

**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.

<b>Спектроскопические методы</b>	<b>Спектральная область</b>	<b>Изменяют свою энергию</b>
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 <sup>-1</sup>	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)

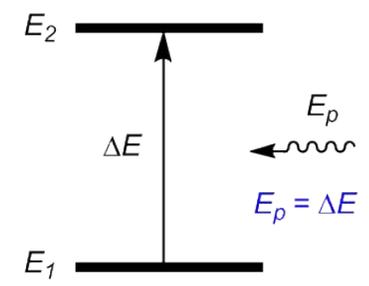
**Инфракрасная спектроскопия** (*колебательная спектроскопия, средняя инфракрасная спектроскопия, ИК-спектроскопия, ИКС*) — раздел [спектроскопии](#), изучающий взаимодействие [инфракрасного излучения](#) с [веществом](#).

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:

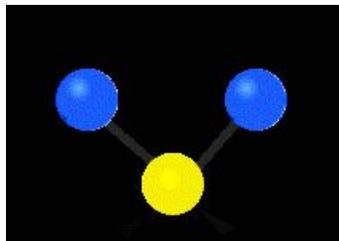
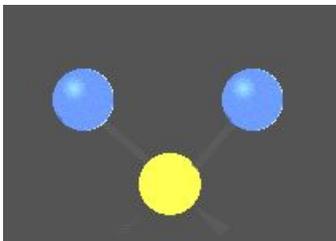
$$E = E_e + E_v + E_r$$

$$E_e \gg E_v \gg E_r$$



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

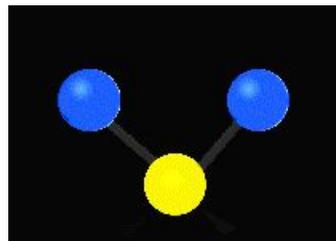
## Валентные колебания



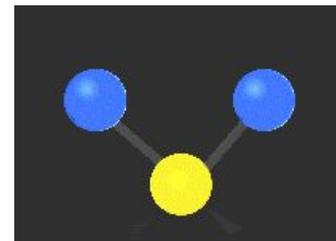
Симметричное  
антисимметричное

## Деформационные колебания

*плоскостные колебания*

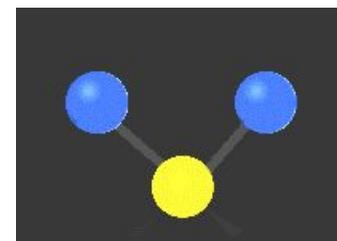


ножничное

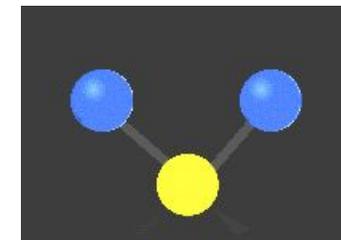


маятниковое

*внеплоскостные колебания*



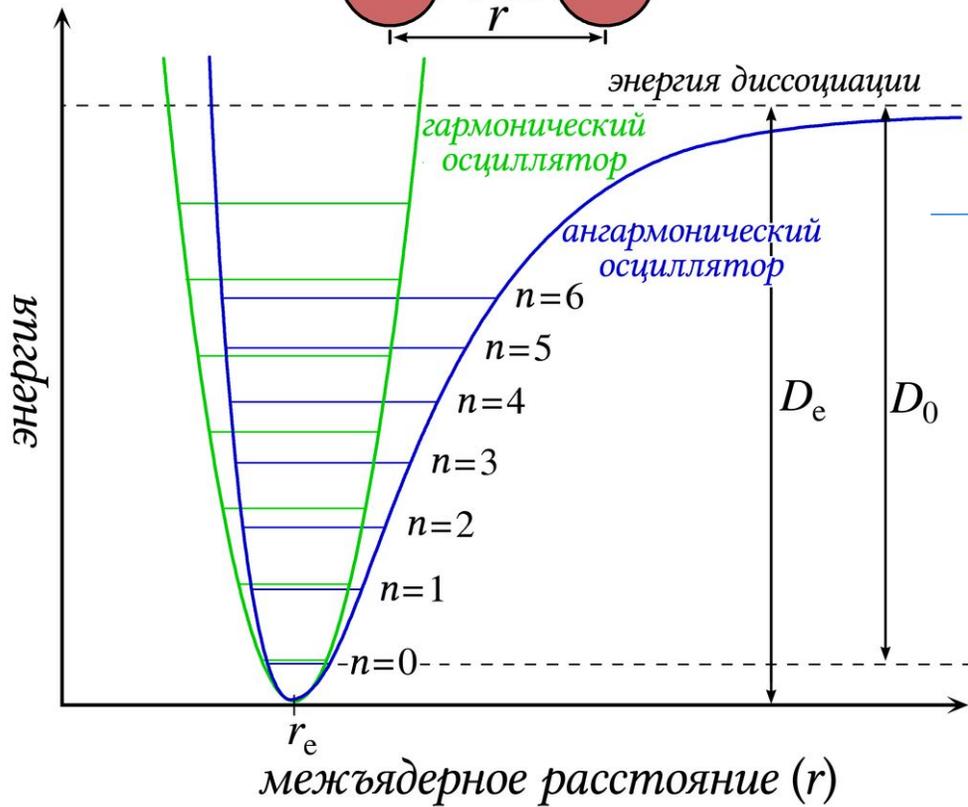
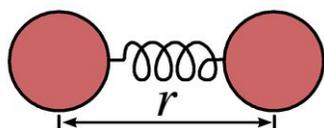
веерное



крутильное

**Виды  
колебани  
й  
молекул**

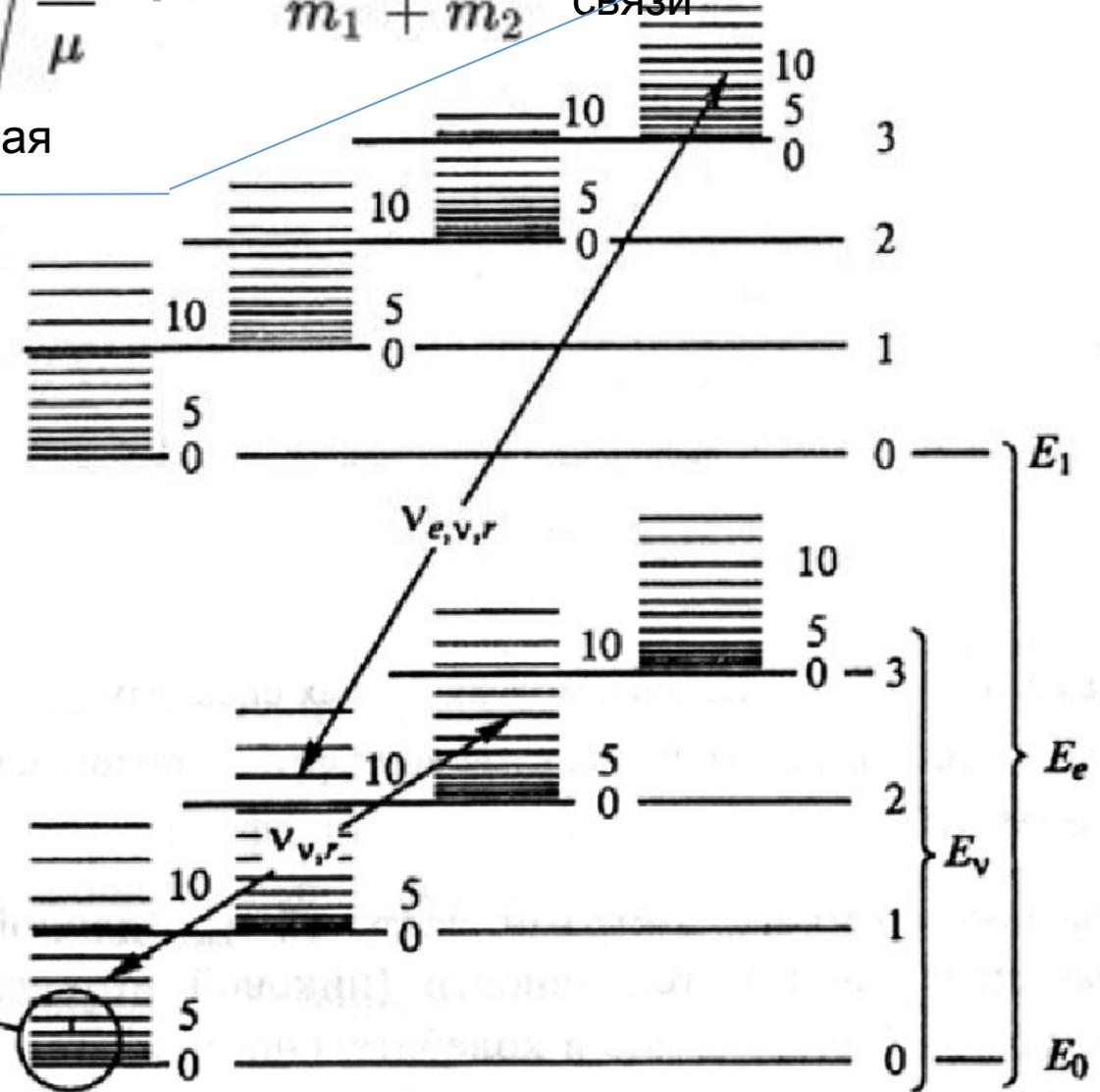
- валентные колебания ( $\nu$ ), которые происходят в направлении химических связей и при которых изменяются межатомные расстояния;
- деформационные колебания ( $\delta$ ), при которых изменяются валентные углы, а межатомные расстояния остаются постоянными.



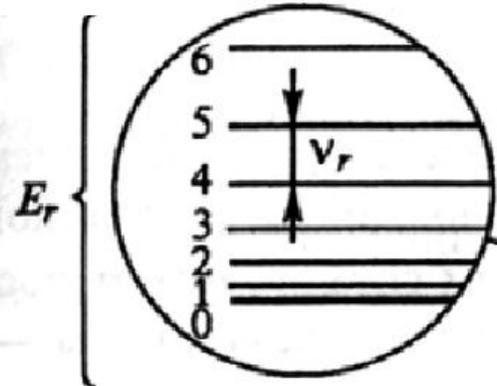
$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

К – силовая постоянная связи

$\mu$  - приведенная масса



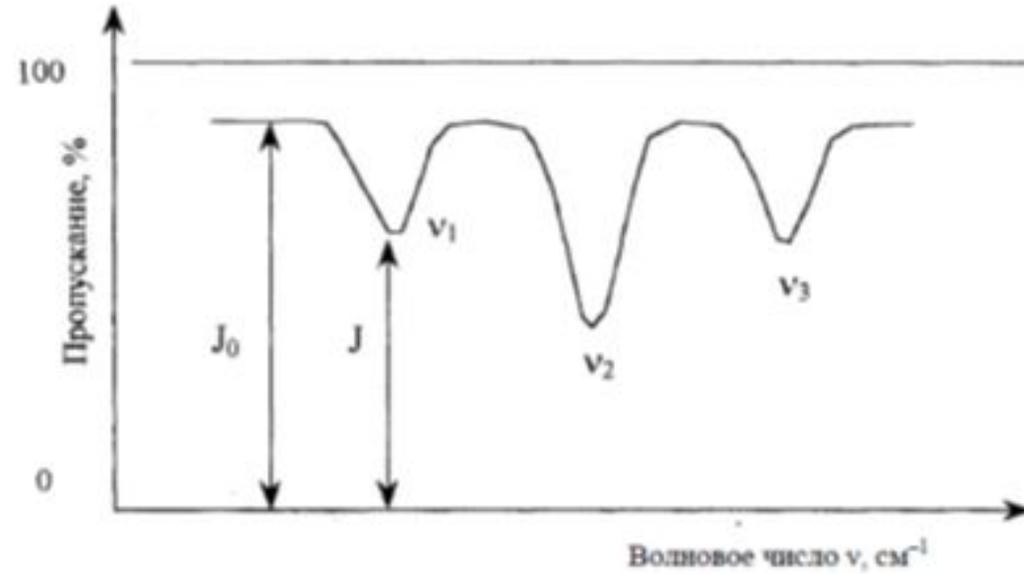
**Гармонический осциллятор** (в классической механике) — система, которая при смещении из положения равновесия испытывает действие возвращающей силы  $F$ , пропорциональной смещению  $x$ .



**Электронно-колебательно-вращательные переходы в двухатомной молекуле**



Уильям  
Кобленц



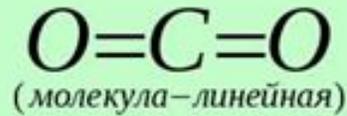
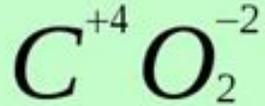
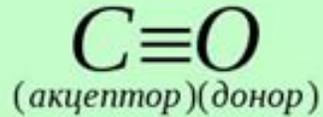
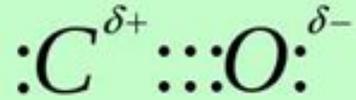
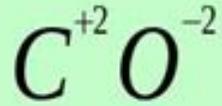
Интенсивности этих полос  $J$  различны и обычно измеряются в процентах пропускания  $T = \frac{J}{J_0} \cdot 100 \%$ , или поглощения  $T = \frac{(J_0 - J)}{J} \cdot 100 \%$ .

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)



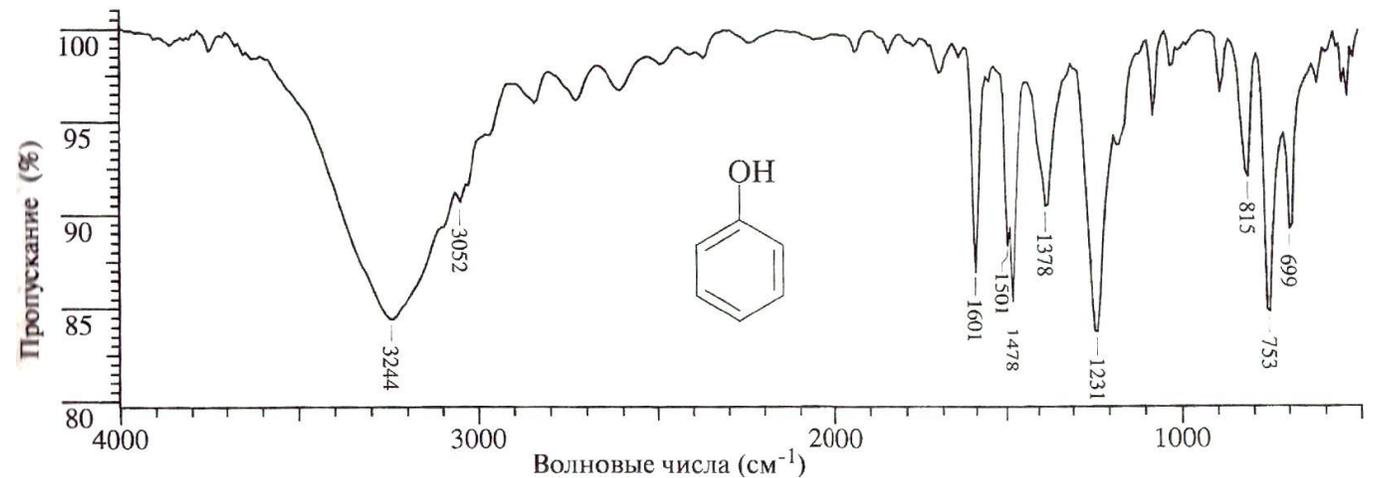
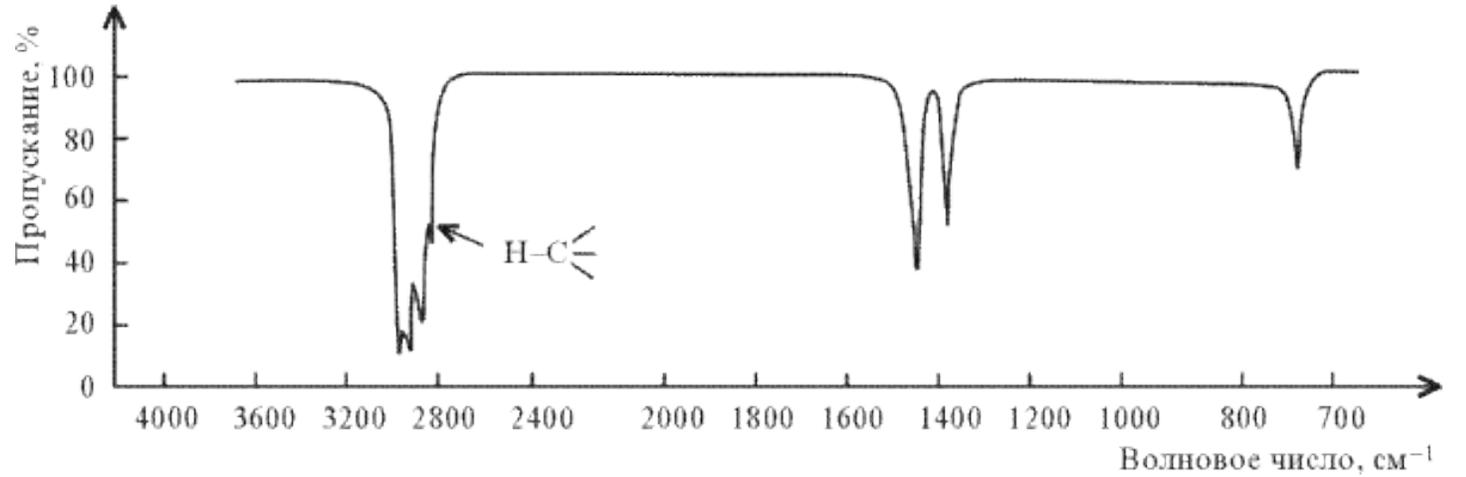
- Область колебания молекулярного скелета С-С
- Область колебания функциональных групп, в частности кратных связей

**Дипольный момент – изменение дипольного момента**

# Таблица ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ЧАСТОТЫ КОЛЕБАНИЙ НЕКОТОРЫХ ГРУПП

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

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



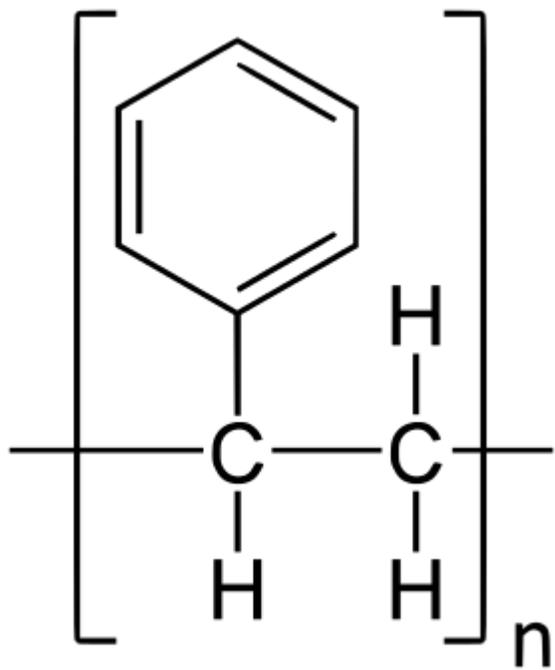
По принципу получения спектра приборы для ИК-области можно разделить на две основные группы: **диспергирующие** и **недиспергирующие**

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