ВЫСШЕЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ

ПРАКТИКУМ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Под редакцией
профессора М. Я. МЕЛЬНИКОВА,
профессора Е. П. АГЕЕВА,
академика В. В. ЛУНИНА

*Допущено
Учебно-методическим объединением
по классическому университетскому образованию
в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлению «Химия» и специальности «Химия»*

ACADEMIA

Москва
Издательский центр «Академия»
2014

УДК 544(075.8)
ББК 24.5я73
П691

Авторы:
Е. П. Агеев, М. Я. Мельников, А. А. Гиппиус, М. В. Гришин, В. Л. Иванов, С. И. Каргов, И. А. Леенсон, В. В. Лунин, А. Ф. Майорова, В. Ю. Марков, В. И. Пергушов, К. В. Похолок, Л. Н. Сидоров, Б. Н. Тарасевич, Б. М. Ужинов, Ю. А. Устынюк, П. Б. Фабричный, Б. Р. Шуб

Рецензенты:
директор Центра фотохимии Российской академии наук,
академик *М. В. Алфимов*;
зав. кафедрой квантовой химии Российского химико-технологического
университета имени Д. И. Менделеева, профессор *В. Г. Цирельсон*

П691 **Практикум** по физической химии. Физические методы исследования : учеб. пособие для студ. учреждений высш. проф. образования / [Е. П. Агеев и др.] ; под ред. М. Я. Мельникова, Е. П. Агеева, В. В. Лунина. — М. : Издательский центр «Академия», 2014. — 528 с.
ISBN 978-5-7695-9551-6

Представлены широко используемые в современном естествознании физические методы исследования свойств молекулярных систем и физико-химических процессов: инфракрасная и ультрафиолетовая спектроскопия, спектроскопия ядерного магнитного резонанса, спектроскопия ядерного квадрупольного резонанса, спектроскопия электронного парамагнитного резонанса, мессбауэровская спектроскопия, масс-спектрометрия, люминесценция, импульсный фотолиз, атомно-силовая микроскопия. Изложены теоретические основы методов и техника эксперимента, предложены контрольные задания и практические работы. Пособие является продолжением практикумов по термодинамике, кинетике, катализу и электрохимии, выпущенных издательством в 2010—2012 гг.

Для студентов учреждений высшего профессионального образования, обучающихся по химическим специальностям.

УДК 544(075.8)
ББК 24.5я73

Оригинал-макет данного издания является собственностью Издательского центра «Академия», и его воспроизведение любым способом без согласия правообладателя запрещается

© Коллектив авторов, 2014
© Образовательно-издательский центр «Академия», 2014
© Оформление. Издательский центр «Академия», 2014

ISBN 978-5-7695-9551-6

ПРЕДИСЛОВИЕ

Всякий научный прогресс есть прогресс метода.

Л. Пастер,
выдающийся естествоиспытатель

То, что я понял, — прекрасно. Из этого я заключаю, что и остальное, чего я не понял, — тоже прекрасно.

Сократ, древнегреческий философ

Представленное издание является третьей частью практикума по физической химии, созданного преподавателями и сотрудниками химического и физического факультетов Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова, а также Института химической физики имени Н. Н. Семенова Российской академии наук. Первая часть практикума, посвященная термодинамике, выпущена Издательским центром «Академия» в 2010 г., вторая часть, посвященная кинетике, катализу и электрохимии, — в 2012 г. В третьей части практикума представлены десять широко используемых в современном естествознании физических методов исследования свойств молекулярных систем и физико-химических процессов. К ним относятся инфракрасная и ультрафиолетовая спектроскопия, спектроскопия ядерного магнитного резонанса, ядерного квадрупольного резонанса, электронного парамагнитного резонанса, мессбауэровская спектроскопия, масс-спектрометрия, люминесценция, импульсный фотолиз, атомно-силовая микроскопия.

Кратко охарактеризуем перечисленные методы исследования.

Колебательная инфракрасная спектроскопия позволяет исследовать любое органическое или неорганическое вещество в газообразном, жидком состоянии, в виде раствора, в твердом состоянии — кристаллическом или аморфном. Методы колебательной спектроскопии широко используют в различных областях современной химии. При решении ряда задач возможности этих методов расширяются за счет совместного использования со спектроскопией ядерного магнитного резонанса, масс-спектрометрией.

Спектрометрия в видимой и ультрафиолетовой областях спектра — один из самых распространенных физических методов исследования неорганических и органических соединений. Данный метод в сочетании с другими используют для идентификации молекулярных комплексов и измерения констант комплексообразования, а также констант кислотно-осно́вных взаимодействий, для контроля технологических процессов.

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) — наиболее широко используемый метод решения разнообразных аналити-

ческих, структурных и динамических химических задач. На его долю в современной научной литературе приходится больше цитирований, чем на все остальные методы, вместе взятые. Знание основ ЯМР, умение проводить простые эксперименты и интерпретировать их результаты — необходимое условие успешной работы в любой области химической науки.

Метод ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) является одним из наиболее информативных методов исследования конденсированного состояния вещества. Благодаря высокой чувствительности к зарядовому состоянию иона и его локальному окружению, метод ЯКР позволяет получать уникальную информацию на микроскопическом уровне об особенностях кристаллической структуры и ее модификации при фазовых переходах. Метод ЯКР широко применяют в современной неорганической химии при изучении микроскопического строения разнообразных по составу, структуре и физико-химическим свойствам твердых тел.

Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) дает возможность выяснить структуру и свойства парамагнитных частиц, принимающих участие в различных процессах. Метод ЭПР используют при исследовании систем, содержащих частицы, электронные оболочки которых обладают магнитными моментами. Такими частицами могут выступать радикалы и ион-радикалы, бирадикалы и молекулы в триплетном состоянии, полирадикалы и ионы 3*d*-, 4*d*-, 5*d*-, 4*f*- и 5*f*-элементов, которые могут содержать несколько взаимодействующих между собой неспаренных электронов. Парамагнетизм обнаруживают также системы, содержащие дефекты в твердых телах с избыточной или недостаточной электронной плотностью.

Применение мессбауэровской спектроскопии позволяет не только надежно охарактеризовать как кристаллические, так и аморфные области исследуемой системы, но и проследить за возможными изменениями химического состояния и структуры локального атомного окружения мессбауэровских элементов в ходе изучаемого процесса.

Исследования в современной химии невозможны без масс-спектрометрии — единственного физического метода, позволяющего непосредственно устанавливать молекулярные массы исследуемых соединений. Возможности масс-спектрометрии были существенно расширены после разработки в 1980—1990-е гг. десорбционных и распылительных методов ионизации, способных генерировать ионы из молекул веществ, разлагающихся при нагревании. В результате стало реальностью прямое определение масс больших молекул, таких как, например, молекулы синтетических и природных полимеров.

Люминесцентные измерения используют для анализа и контроля за протеканием химических и биохимических реакций электронно-возбужденных молекул. Высокая чувствительность метода позволяет фиксировать малую степень превращения веществ, а иногда по лю-

минесценции промежуточных соединений можно установить механизм химической реакции.

Импульсный фотолиз — один из немногих наиболее эффективных методов изучения промежуточных продуктов фотохимических реакций: возбужденных состояний, радикалов, ион-радикалов, ионов в химических и биологических системах. Кинетика образования и гибели промежуточных продуктов реакции позволяет установить механизм происходящих реакций, выявить связь между структурой и реакционной способностью различных активных интермедиатов.

Атомно-силовая микроскопия является одним из самых современных методов изучения морфологии и физико-химических свойств поверхностей твердых тел. Благодаря методу сканирующей зондовой микроскопии удалось визуализировать адсорбцию и поверхностную миграцию единичных атомов и молекул на поверхности твердого тела, непосредственно наблюдать процессы химических превращений, изучать строение единичных наноструктур, измерять спектроскопические характеристики продуктов химических реакций.

Создатели большинства из перечисленных физических методов исследования отмечены присуждением Нобелевских премий. Отметим, что в основе приведенных методов лежат выдающиеся открытия естествознания XX в., также отмеченные Нобелевскими премиями. В приложении к данной книге приведен список лауреатов Нобелевской премии по физике, химии, физиологии и медицине за заслуги и открытия, прямо или косвенно связанные с созданием или развитием современных физических методов исследования.

Предлагаемое учебное пособие представляет собой изложение теоретических основ физических методов исследования, описание их технической реализации, способов обработки экспериментальных данных, анализа полученных результатов. Теоретические описания и приведенные примеры рассчитаны на то, чтобы читатель, имеющий общую подготовку, мог освоить материал, не пользуясь дополнительной литературой. В ряде случаев наряду с теоретическими основами метода и принципиальной схемой работы прибора приведены готовые экспериментальные данные, чтобы основное внимание было уделено их обработке и анализу.

Пособие может быть использовано для иллюстрации курса лекций по физическим методам исследования, который читают на химических факультетах университетов, для организации работы в практикумах, при выполнении курсовых работ.

Выражаем глубокую благодарность рецензентам — директору Центра фотохимии Российской академии наук академику М. В. Алфимову и заведующему кафедрой квантовой химии Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева профессору В. Г. Цирельсону за внимательное и доброжелательное отношение к нашему труду и сделанные критические замечания.

М. Мельников, Е. Агеев, В. Лунин

Раздел I
ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Теоретические основы метода

Основные понятия

Колебательные спектры молекул экспериментально изучают методами инфракрасной (ИК) спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света.

Инфракрасные спектры поглощения, излучения и отражения проявляются в диапазоне длин волн от ~10^{-6} до ~10^{-3} м. Полосы поглощения появляются в результате переходов между колебательными и вращательными энергетическими уровнями основного электронного состояния изучаемой молекулы. Частоты колебаний ядер относительно равновесных положений определяются их массами, геометрией молекулы, упругими свойствами связей. В данном разделе рассмотрение ИК спектров излучения не предполагается.

Положение полос поглощения в ИК спектрах характеризуют волновыми числами $\tilde{\nu}$ (или ω), которые измеряют в обратных сантиметрах (см$^{-1}$): $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ — единица, прямо пропорциональная энергии колебания (λ — длина волны). Волновые числа $\tilde{\nu}$ иногда неправильно называют «частотами» (частоты измеряют в обратных секундах (с$^{-1}$) или герцах (Гц)). Интенсивности полос выражают либо как пропускание T (transmittance) в процентах, либо как оптическую плотность A (absorbance). *Пропускание* — отношение энергии излучения, прошедшей через образец, к энергии излучения, падающей на образец. *Оптическая плотность* — логарифм величины, обратной пропусканию: $A = \lg(1/T)$. При проведении качественного функционального анализа интенсивности полос обычно описывают в полуколичественных терминах: сильная (с.), средняя (ср.), слабая (сл.).

Используют также интегральные интенсивности — *интегральный молярный коэффициент поглощения* ε:

$$\varepsilon = 2{,}303(cl)^{-1}\int_{\nu_2}^{\nu_1} A(\nu)\mathrm{d}\nu.$$

Интегральный молярный коэффициент поглощения ε имеет размерность 10^4 л · моль$^{-1}$ · см$^{-2}$, если концентрация (c) выражена в мо-

лях на литр (моль · $л^{-1}$), а толщина слоя (l) — в сантиметрах (см). Приведенное выражение дает значение интегральной интенсивности в так называемых «практических единицах».

Области проявления молекулярных спектров подразделяют:

- на *микроволновую* (длина волны порядка нескольких миллиметров и сантиметров);
- *далекую ИК* (длина волны более 50 мкм или менее 200 $см^{-1}$);
- *среднюю ИК* (от 2 до 25 мкм или 5 000 — 400 $см^{-1}$);
- *ближнюю ИК* (14 290 — 4 000 $см^{-1}$).

Такие характеристики, как положения максимумов, оптические плотности, интегральные интенсивности, полуширины и контуры полос в спектре зависят от масс атомов, составляющих молекулу, длин связей, валентных и двугранных углов, особенностей межатомных сил, энергий связи и электронных эффектов, межмолекулярных взаимодействий. Их проявления в спектрах позволяют использовать метод для решения различных задач, поскольку ИК спектры отличаются характеристичностью и информативностью.

Полную внутреннюю энергию E молекулы приближенно можно представить в виде суммы энергий электронного $E_{эл}$, колебательного $E_{кол}$ и вращательного $E_{вращ}$ движений:

$$E = E_{эл} + E_{кол} + E_{вращ}.$$

При более точном рассмотрении учитывают взаимодействия отдельных видов движения и к полной энергии добавляют небольшие дополнительные величины, соответствующие этим взаимодействиям.

Принципиальное значение имеет тот факт, что электронная энергия молекулы много больше колебательной, а колебательная много больше вращательной энергии:

$$E_{эл} \gg E_{кол} \gg E_{вращ}.$$

Электронная энергия имеет значения порядка 10^0 — 10^1 эВ, колебательная энергия — 10^{-2}—10^{-1} эВ, вращательная энергия — 10^{-4}—10^{-3} эВ.

Изменение электронной энергии (электронные переходы), сопровождающееся изменениями колебательной и вращательной энергий, приводит к появлению электронно-колебательно-вращательных спектров.

Двухатомные молекулы

Рассмотрение начнем с двухатомных молекул, хотя исследователи в основном имеют дело с многоатомными молекулами, для которых теория колебаний значительно усложняется.

В классическом приближении двухатомная молекула моделируется двумя связанными невесомой пружинкой точечными массами M и m с равновесным расстоянием между ними r_e. Колебательное движение ядер считается гармоническим и описывается единственной естественной координатой $q = r - r_e$, где r — текущее расстояние. Зависимость потенциальной энергии колебательного движения E от координаты q в приближении гармонического осциллятора выражается функцией $E = {}^1/_2(Kq^2)$, где K — силовая постоянная, зависящая от электронных свойств химической связи (в рамках классической механики — упругость пружины, моделирующей химическую связь). Зависимость потенциальной энергии гармонического осциллятора

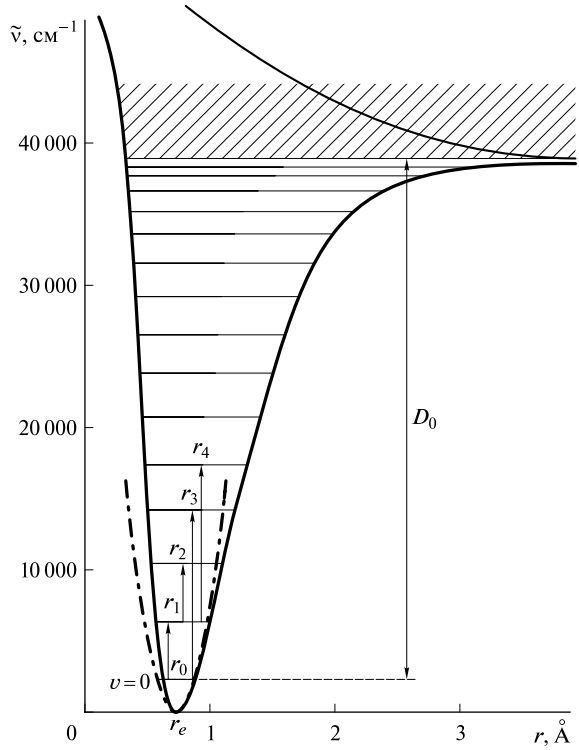


Рис. 1.1. Зависимость потенциальной энергии гармонического осциллятора (штрихпунктирная линия) и реальной двухатомной молекулы (сплошная линия) от межъядерного расстояния r. Горизонтальными линиями показаны колебательные уровни ($v = 0$, $v = 1$, $v = 2$, ... — значения колебательного квантового числа v), вертикальными стрелками — некоторые колебательные переходы; D_0 — энергия диссоциации молекулы; заштрихованная область отвечает сплошному спектру

от межъядерного расстояния на рис. 1.1 показана штрихпунктирной линией.

В рамках классической механики решение соответствующего дифференциального уравнения движения дает выражение для частоты гармонического колебания:

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{\mu}}, \tag{1.1}$$

где μ — приведенная масса, равная

$$\mu = \frac{Mm}{M+m}.$$

Для упрощения решения квантово-механической задачи по определению возможных энергетических состояний молекулы вводят приближение, учитывающее большое различие масс и подвижностей электронов и ядер, называемое *адиабатическим*, или *приближением Борна — Оппенгеймера*. Полную волновую функцию молекулы представляют в виде произведения электронной, колебательной и вращательной волновых функций. Разделение движения электронов и ядер позволяет решать уравнение Шредингера отдельно для электронной, колебательной и вращательной волновых функций.

Решение уравнения Шредингера для колебательной энергии с учетом ангармоничности дает следующее приближенное выражение для уровней колебательной энергии двухатомных молекул:

$$E_v = hc\left[\omega_e(v+1/2) - \omega_e x_e (v+1/2)^2\right], \tag{1.2}$$

где ω_e — волновое число излучения, см$^{-1}$; $\omega_e x_e$ — коэффициент ангармоничности колебания, см$^{-1}$; v — колебательное квантовое число, принимающее значения 0, 1, 2, 3, ...; индекс e (equilibrium) соответствует равновесному минимуму потенциальной энергии.

При ангармоническом колебании с увеличением значения v расстояния между дискретными колебательными уровнями постепенно уменьшаются, так как $\omega_e \gg \omega_e x_e > 0$.

При переходе между соседними колебательными уровнями в модели гармонического осциллятора согласно правилу отбора $\Delta v = 1$ поглощается фотон с энергией

$$h\nu = \Delta E = E(v+1) - E(v) = h\nu_e(v+1+1/2) - h\nu_e(v+1/2) = h\nu_e,$$

т.е. частота перехода между двумя любыми соседними уровнями всегда одна и та же, причем совпадает с классической частотой гармонических колебаний. Поэтому частоту ν_e называют *гармонической*.

Для описания *реальных потенциальных кривых*, отражающих экспериментальные данные, подбирают потенциальные функции разной формы. Реальные колебательные уровни сближаются по мере приближения к энергии диссоциации молекулы. Для модели ангармонического осциллятора расположение колебательных уровней описывается уравнением (1.2). В этом случае частота перехода между соседними уровнями не остается постоянной, и, кроме того, с некоторой вероятностью возможны переходы, отвечающие правилам отбора $\Delta\upsilon = 2, 3, \ldots$ Частоту перехода с уровня $\upsilon = 0$ на уровень $\upsilon = 1$ называют *основной*, или *фундаментальной*, *частотой*. Переходы с уровня $\upsilon = 0$ на уровни $\upsilon > 1$ дают *обертонные частоты*, а переходы с уровней $\upsilon > 0$ — так называемые *горячие полосы*.

В ИК спектрах поглощения двухатомных молекул колебательные частоты наблюдаются только у гетероядерных молекул (HCl, CO и т. п.), причем правила отбора определяются изменением электрического дипольного момента связи при колебаниях. В спектрах КР колебательные частоты наблюдаются для любых двухатомных молекул, как гомоядерных (N_2, O_2), так и гетероядерных (NO и т. п.), так как для таких спектров правила отбора определяются изменением поляризуемости молекул при колебаниях. Определяемые из колебательных спектров гармонические постоянные K_e и υ_e, постоянные ангармоничности, а также энергия диссоциации D_0 — важные характеристики молекулы, необходимые, в частности, для термохимических расчетов. Изучение колебательно-вращательных спектров газов и паров позволяет определять вращательные постоянные B_υ, моменты инерции и межъядерные расстояния двухатомных молекул.

Многоатомные молекулы

Многоатомные молекулы в рамках классической механики рассматривают как системы связанных точечных масс. Колебательное движение ядер относительно равновесных положений при неподвижном центре масс в отсутствие вращения молекулы как целого описывают с использованием так называемых *внутренних естественных ординат* q_i, выбираемых как изменения длин связей, валентных или двугранных углов в пространственной модели молекулы. Для молекулы, состоящей из N атомов, реализуется $3N - 6$ (для линейной молекулы — $3N - 5$) колебательных степеней свободы. В пространстве естественных ординат q_i сложное колебательное движение ядер можно представить n отдельными колебаниями, каждое с определенной частотой ν_k (k принимает значения от 1 до n), с которой меняются все естественные ординаты q_i при определенных для данного колебания амплитудах q_i^0 и фазах. Для молекулы формальдегида это — Q, q_1, q_2, β_1, β_2, β_3 (рис. 1.2).

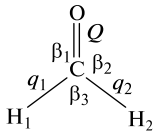


Рис. 1.2. Естественные ординаты для молекулы формальдегида

Такие колебания называют *нормальными* (рис. 1.3). Четырехатомная нелинейная молекула формальдегида CH_2O имеет шесть нормальных колебаний. На рис. 1.3 греческими буквами ν и δ с индексами обозначены валентные и деформационные колебания соответственно. Колебание ν^{s}_{C-H} называют *симметричным валентным* (растяжение связи), колебание $\delta^{s}_{CH_2}$ — *симметричным деформационным* (изменение валентного угла). К *антисимметричным валентному* и *деформационному колебаниям* относятся колебания ν^{as}_{C-H} и $\delta^{as}_{CH_2}$. Выход атома углерода из плоскости молекулы обозначают буквой ρ. В более сложных молекулах встречаются и другие нормальные колебания (изменения двугранных углов, крутильные колебания, пульсации циклов и т. п.).

При теоретическом анализе ИК спектров многоатомных молекул важную роль играют теория групп и теория симметрии. Показанные на рис. 1.3 колебания принадлежат к различным типам симметрии,

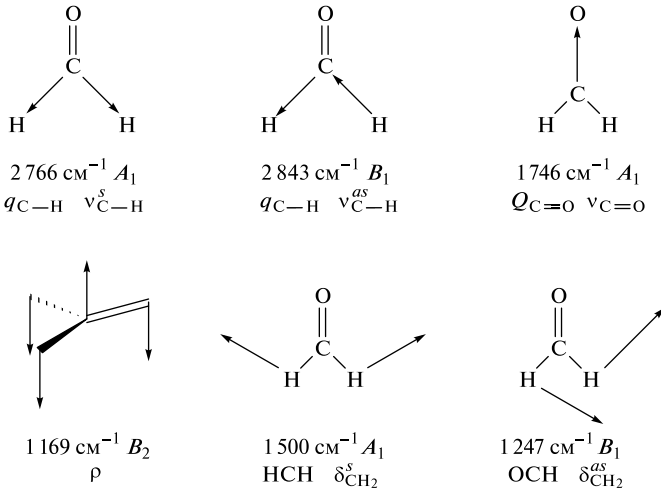


Рис. 1.3. Типы симметрии нормальных колебаний молекулы формальдегида, их частоты и обозначения

которые обозначают буквами *A* и *B* с индексами. По отношению к действию операций симметрии колебания называют ***симметричными*** или ***антисимметричными***[1].

В ИК спектре многоатомной молекулы наблюдаются только такие колебания, которые приводят к периодическому изменению дипольного момента[2].

Например, валентные колебания тройной связи —C≡C— в симметричной молекуле диметилацетилена $CH_3—C≡C—CH_3$ не проявляются, а в молекуле фенилацетилена $HC≡C—C_6H_5$ эти колебания проявляются.

Теоретически возможное число $3N - 6$ основных колебаний экспериментально наблюдается редко, так как число полос в реальном спектре определяется рядом факторов.

1. Часть основных частот не попадает в область 4 000—400 $см^{-1}$ (по техническим причинам наблюдение низкочастотных колебаний затруднено); например, собственные колебания водородных связей или колебания связей углерод—металл, проявляются в области ниже 200 $см^{-1}$.

2. Интенсивности некоторых из основных полос являются такими низкими, что из-за незначительного изменения дипольного момента при колебании они не видны за шумами.

3. Частоты некоторых из основных колебаний близки, и они проявляются в виде одной неразрешенной или плохо разрешенной полосы.

---

[1] Буквы *A* и *B* используют для того, чтобы различать невырожденные (одномерные) типы симметрии, симметричные — *A* и антисимметричные — *B* по отношению к операции симметрии C_n. Нижние индексы 1 и 2 у букв *A* и *B* означают симметрию или антисимметрию по отношению к плоскости σ_v, содержащей поворотную ось симметрии, к которой относятся обозначения *A* и *B*, или к оси вращения второго порядка, перпендикулярной главной оси.

Типы, симметричные по отношению к операции инверсии *i*, выделяют нижним индексом *g*, а антисимметричные — индексом *u*. Тип, симметричный по отношению к плоскости σ_h, перпендикулярной поворотной оси симметрии, отмечают одним верхним штрихом *A′*, тип антисимметричный — двумя *B″*. Буквами *E* и *F* обозначают соответственно дважды и трижды вырожденные типы симметрии.

[2] Условием поглощения энергии ИК излучения при колебаниях многоатомной молекулы является изменение дипольного момента или его компонент по величине или по направлению. Интенсивность полосы в ИК спектре пропорциональна производной дипольного момента (или какой-либо из ее компонент) по нормальной координате.

Многоатомные молекулы не являются гармоническими осцилляторами, что приводит к нарушению указанного правила отбора и появлению первых и более высоких обертонов с полосами, интенсивности которых на порядок меньше, чем основных полос. Нарушения правил отбора $\Delta v = 1$ могут приводить к появлению малоинтенсивных полос, отвечающих запрещенным переходам. Иногда в спектрах появляются составные или комбинационные частоты.

4. В высокосимметричных молекулах может происходить вырождение некоторых из частот, как, например, в случае деформационных колебаний О—С—О в молекуле CO_2 (667 $см^{-1}$).

5. Некоторые из основных колебаний не проявляются в спектре из-за того, что в процессе колебания не изменяется дипольный момент молекулы (запрет по симметрии). Например, в ИК спектре высокосимметричной молекулы фуллерена C_{60} из 174 колебаний наблюдается лишь 4—5. Однако при искажении структуры за счет введения заместителей запрет по симметрии снимается и спектр резко усложняется.

6. Число полос в спектре может увеличиваться за счет обертонов (частот, кратных данной частоте) и составных частот (суммы двух разных частот); например, составные полосы и обертона проявляются в области 1700—2000 $см^{-1}$ в спектрах замещенных ароматических соединений. В конденсированной фазе может происходить снятие вырождения, что приводит к увеличению числа полос. Кроме того, может наблюдаться резонанс Ферми (см. далее).

Из сказанного следует, что даже небольшая молекула может давать достаточно сложный спектр. При идентификации неизвестного вещества по его ИК спектру последний сравнивают со спектром заведомо известного образца из атласа спектров или электронной библиотеки. Полное совпадение всех полос — надежное доказательство идентичности. Хотя каждое нормальное колебание, по определению, является колебательным движением практически всех ядер и ИК спектр характеризует всю многоатомную молекулу, было установлено, что некоторые группы атомов поглощают в сравнительно узком интервале частот практически независимо от структуры остальной части молекулы. По положению этих полос, называемых *характеристическими*, можно судить о функциональных группах, входящих в состав молекулы. Амплитуды смещений остальных ядер, не входящих в этот фрагмент, при таком нормальном колебании сравнительно невелики. Такие характеристические частоты сгруппированы в таблицы, использование которых лежит в основе функционального анализа.

Формула (1.1) в случае многоатомных молекул носит оценочный характер. Для одинарной связи значение K составляет примерно $5 \cdot 10^5$ дин/см. Для двойной связи оно приблизительно в два раза больше, а для тройной связи — в три раза (табл. 1.1). Силовую постоянную K можно рассматривать как характеристику «жесткости» связи. Значение силовой постоянной может коррелировать с порядком связи и ее энергией. Поскольку частота колебания прямо связана с квадратным корнем из силовой постоянной, частота понижается с уменьшением прочности связи.

Применение уравнения (1.1) к валентным колебаниям связи С—Н (для массы атома углерода используют значение $2{,}10 \cdot 10^{-23}$ г, для массы атома водорода — $1{,}67 \cdot 10^{-24}$ г) дает в гармоническом приближе-

Таблица 1.1

Сравнение приближенных значений частот валентных колебаний некоторых связей, вычисленных по уравнению (1.1), с областями поглощения реальных соединений

Тип связи	Силовая постоянная $K \cdot 10^{-5}$, дин/см	Область поглощения, см$^{-1}$	
		рассчитанная	наблюдаемая
C—O	5,00	1 113	1 300 — 800
C—C	4,50	1 128	1 300 — 800
C—N	4,90	1 135	1 250 — 1 000
C=C	9,70	1 657	1 700 — 1 500
C=O	12,10	1 731	1 850 — 1 600
C≡C	15,60	2 101	2 150 — 2 100
C—H	5,00	3 032	3 100 — 2 850
O—H	7,00	3 553	3 700 — 2 700

нии частоту 3 032 см$^{-1}$. В действительности валентные колебания связи C—H в метильной и метиленовой группах наблюдаются в области 2 960 — 2 850 см$^{-1}$. Это расхождение вызвано тем, что такая оценка не учитывает влияние атомов, соседних со связью C—H, и ангармоничность этого колебания.

При использовании концепции характеристических колебаний нужно иметь в виду ее ограниченный характер. Во-первых, области проявления многих характеристических колебаний могут перекрываться (см. табл. 1.1). Эту проблему решают, исследуя, например, дейтерированные соединения. Замена атома водорода на дейтерий понижает частоту валентного колебания связи C—D по сравнению с частотой колебаний связи C—H примерно в $\sqrt{2}$ раз, аналогично изменяются и частоты деформационных колебаний. Во-вторых, предполагается, что характеристическое колебание определенной группы не зависит или слабо зависит от колебаний остальной части молекулы, что на самом деле невозможно при неподвижном центре масс молекулы. Все ядра молекулы в разной степени и с разной амплитудой участвуют в данном нормальном колебании. Если колебательные движения с участием двух нормальных координат различаются по энергии значительно и взаимодействие между ними невелико, эти колебания можно рассматривать независимо, т.е. как характеристические. Такими, например, являются валентные колебания связи C=O или C—H. Тем не менее показано, что вклад колебаний

ближайших структурных фрагментов в энергию даже такого характеристического колебания, каким является колебание связи C=O, составляет примерно 25 %. Валентные и деформационные колебания простых связей C—C углеродного скелета молекулы проявляются в области волновых чисел ниже 1 300 см$^{-1}$, из-за сильного взаимодействия эти колебания характеристическими не являются. При любом незначительном изменении структуры в этой области спектра, называемой областью «отпечатков пальцев», происходят заметные изменения.

Представление об анализе колебаний

Приведенные примеры показывают, что детальное отнесение полос в ИК спектре является сложной задачей. В случае многоатомных молекул решение колебательной задачи состоит в отнесении экспериментально наблюдаемых колебательных частот к определенной форме нормальных колебаний молекулы. Для этого нужно составить и решить системы уравнений движения в частных производных в форме Лагранжа или Гамильтона. В настоящее время также проводят расчеты нормальных колебаний с использованием современных вычислительных возможностей квантовой химии.

При проведении расчетов колебаний рассматривают прямые и обратные задачи. *Прямая колебательная задача* требует знания геометрии молекулы (из независимых данных электронографии, микроволновой спектроскопии, рентгеноструктурного анализа), масс атомов, силовых постоянных, образующих силовое поле молекулы. В результате решения прямой колебательной задачи получают частоты и формы нормальных колебаний, их отнесения. Критерием правильности расчета является минимальное различие значений рассчитанных и экспериментальных частот. Если различия велики, проводят корректировку силовых постоянных до тех пор, пока не будет достигнуто приемлемое согласие между вычисленными и экспериментальными частотами.

Решение *обратной колебательной задачи* требует знания геометрии молекулы, масс атомов, частот нормальных колебаний и их отнесений. В результате ее решения получают значения силовых постоянных и формы нормальных колебаний. При проведении таких расчетов всегда возникает вопрос о наборе силовых постоянных, характеризующем изменение потенциальной энергии молекулы в процессе колебательного движения. В случае двухатомной молекулы имеется только одна силовая постоянная, в многоатомных молекулах их число резко возрастает и равно $n(n + 1)/2$, что больше числа нормальных координат, т. е. число неизвестных больше числа уравнений. По этой причине обратная колебательная задача в математическом смысле является некорректно поставленной. Для того чтобы

ее решение существовало, было однозначным и устойчивым, нужно увеличить число уравнений, т. е. привлечь независимые данные других методов, таких как спектры изотопсодержащих молекул, спектры веществ в разных агрегатных состояниях, температурные исследования и др. Имеются справочные данные о силовых постоянных, которые служат основой для построения приближенных силовых полей многоатомных молекул.

В результате расчета может быть получена такая важная характеристика колебания, как распределение потенциальной энергии, которое характеризует вклад отдельных фрагментов молекулы в энергию данного нормального колебания.

Взаимодействие колебаний в многоатомных молекулах

Вернемся к важному для интерпретации ИК спектров вопросу о взаимодействии колебаний в многоатомных молекулах. Если два структурных фрагмента молекулы не сильно отличаются по частоте и связаны друг с другом через общий атом, то между их колебаниями существует взаимодействие. Например, молекула диоксида углерода, содержащая две связи C=O с общим атомом углерода, имеет два основных валентных колебания (антисимметричное и симметричное), различающихся по частоте. Симметричное валентное колебание представляет собой одновременное растяжение или сокращение связей C=O, происходящее в фазе, но из-за отсутствия изменений дипольного момента молекулы оно «неактивно» в ИК спектре. Это колебание наблюдалось бы при меньших волновых числах (1 340 $см^{-1}$), чем для карбонильной группы в алифатических кетонах. При антисимметричном валентном колебании две связи углерода с кислородом колеблются в противофазе. Поскольку антисимметричное валентное колебание вызывает изменение дипольного момента, оно активно в ИК спектре; полоса поглощения наблюдается в области более высоких волновых чисел 2 350 $см^{-1}$, чем для карбонильной группы в алифатических кетонах.

Эта разница в частотах колебаний связи C=O в молекуле диоксида углерода обусловлена сильным взаимодействием колебаний. В противоположность этому две карбонильные группы в дикетонах, разделенные атомами углерода, обычно имеют поглощение в области 1 715 $м^{-1}$, характерное для изолированной карбонильной группы, так как взаимодействию препятствуют находящиеся между ними атомы.

Взаимодействием колебаний объясняется наличие двух полос валентных колебаний связи C=O в области 1 818 — 1 720 $см^{-1}$ в спектрах ангидридов карбоновых кислот и имидов. Взаимодействие деформационного колебания связи N — H и валентного колебания связи C — N приводит к интенсивной полосе поглощения в области 1 563 —

1 515 см$^{-1}$ в ИК спектрах вторичных ациклических амидов, которые существуют преимущественно в *транс*-конформации.

Связь колебаний может быть эффективной только при выполнении ряда условий.

1. Взаимодействующие колебания должны относиться к одному типу симметрии.

2. Сильное взаимодействие между валентными колебаниями требует наличия общего атома во взаимодействующих группах. В некоторых соединениях наблюдается «барьерный эффект», когда тяжелый атом, например атом Si, Ge или Hg, разделяет колеблющиеся группы, препятствует их взаимодействию, и колебания можно рассматривать раздельно.

3. Взаимодействие колебаний групп максимально в случае близости их частот.

4. Валентные и деформационные колебания взаимодействуют в том случае, если связь образует одну из сторон изменяющегося угла.

5. Для взаимодействия между деформационными колебаниями необходима общая связь.

6. Взаимодействие колебаний становится пренебрежимо малым, если они разделены одним атомом или несколькими атомами, а колебания происходят во взаимно перпендикулярных плоскостях.

Взаимодействие между двумя основными колебаниями приводит к двум новым колебаниям с частотами выше и ниже, чем наблюдаемые в отсутствие взаимодействия. Основные колебания и обертоны или составные частоты также могут взаимодействовать. Такое взаимодействие известно как *резонанс Ферми* — обычное явление, наблюдаемое в спектрах ИК и КР. Для его возникновения требуется принадлежность колебательных уровней к одному типу симметрии, а пространственное расположение взаимодействующих групп в молекуле должно допускать их механическую связь.

Одним из примеров резонанса Ферми в органических структурах является дублетный вид валентного колебания карбонильной группы некоторых циклических кетонов при достаточно высоком разрешении спектрального прибора (лучше 2 см$^{-1}$). Резонанс Ферми необходимо учитывать, например, при анализе ИК спектров фенолов в области валентных колебаний гидроксильной группы, связанной водородными связями.

Задачи, решаемые методами колебательной спектроскопии

Идентификацию неизвестного соединения, как уже отмечалось, проводят путем сопоставления экспериментального ИК спектра со спектром известного соединения из атласа спектров, из базы данных или на основании данных литературы. При этом нужно обращать

внимание на условия приготовления пробы и ее агрегатное состояние, так как эти факторы могут оказать существенное влияние на экспериментальный спектр. Иногда структурную формулу несложной молекулы можно установить по ИК спектру, зная брутто-формулу или имея данные элементного анализа. В случае сложных многоатомных молекул задача становится неопределенной, и для ее решения дополнительно нужно привлекать спектроскопию ядерного магнитного резонанса (ЯМР) или масс-спектрометрию.

Задачей более высокого уровня является установление структуры молекулы на основе экспериментальных данных. При этом нужно учитывать ограниченные возможности колебательной спектроскопии для точного определения геометрических параметров. Такие задачи решают методами рентгеноструктурного анализа для кристаллического состояния или методами электронографии и микроволновой спектроскопии для газовой фазы. При этом возникает проблема согласования значений геометрических параметров, измеренных разными методами. Колебательную спектроскопию широко применяют для изучения структурных изомеров, таутомерных форм, поворотной изомерии, миграции групп в молекуле. Эти исследования требуют использования температурных измерений, привлечения изотопзамещенных соединений или близких по структуре производных, проведения измерений в разных растворителях.

Модельные расчеты частот колебаний и интенсивностей полос при известных силовых постоянных используют для уточнения структуры молекул. Необходимые для этого силовые постоянные и так называемые электрооптические параметры (дипольные моменты связей, компоненты тензора поляризуемости и др.) переносят из исследований близких по структуре молекул или получают решением обратной колебательной задачи.

Определение полных наборов фундаментальных частот колебательного спектра необходимо для вычисления колебательных вкладов в термодинамические функции веществ, для расчетов химических равновесий. В качестве примера можно рассмотреть расчет колебательного вклада в термодинамические функции.

Обобщенную термодинамическую функцию Гельмгольца F можно представить в виде суммы вкладов: $F = F_{\text{пост}} + F_{\text{эл}} + F_{\text{кол}} + F_{\text{вращ}}$. Вклад колебательной составляющей в эту сумму может достигать 30 %. Для расчета термодинамических функций газов методами статистической термодинамики необходимо знать колебательную составляющую статистической суммы. В гармоническом приближении эта составляющая зависит от величины

$$x_i = \frac{\omega_i hc}{kT} = \frac{1{,}4388\omega_i}{T},$$

где ω_i — волновое число, см$^{-1}$.

Таблица 1.2

Вклад частот (ω_i) в изменение энтальпии (ΔH)

Частоты ω_i, см$^{-1}$	x_i	ΔH, Дж/моль
3 000	14,5	$2{,}1 \cdot 10^{-2}$
300	1,45	$1{,}2 \cdot 10^{2}$

Сопоставим оценки вкладов высоких и низких колебательных частот (табл. 1.2) в изменение энтальпии:

$$\Delta H = RT\sum_i x_i \left(\exp x_i - 1\right)^{-1}.$$

Оценка показывает, что вклад низких частот в колебательную составляющую энтальпии на четыре порядка выше, чем высоких. Отсюда следует, что для термодинамических расчетов необходимо знать полный набор частот колебаний многоатомной молекулы, особенно в низкочастотной (ниже 400 см$^{-1}$) области. При этом особенно полезными могут оказаться спектры КР. Однако если соответствующие переходы не проявляются ни в ИК, ни в КР спектрах, то приходится обращаться к расчету частот колебаний.

Задачи самого высокого уровня требуют учета межмолекулярных взаимодействий в конденсированной фазе. Для их решения используют сложный теоретический аппарат квантовой химии и комплекс экспериментальных методов.

Важнейшее из применений колебательных спектров — определение симметрии молекулы на основе сопоставления спектров ИК и КР, наряду с использованием других экспериментальных данных. Поскольку правила отбора и вероятности переходов в спектрах ИК и КР различны, появление и интенсивность полос в спектрах ИК и КР по-разному зависят от типа симметрии колебаний (отношения конфигураций молекулы, возникающих в результате колебаний ядер, к операциям симметрии, характеризующим ее равновесную конфигурацию).

Например, для молекул, не обладающих симметрией или имеющих низкую симметрию без центра инверсии, все основные частоты наблюдаются с разной интенсивностью в обоих спектрах, а у молекул с центром инверсии ни одна из наблюдаемых частот не повторяется ни в ИК, ни в КР спектрах (*правило альтернативного запрета*); некоторые из частот могут отсутствовать в обоих спектрах. Эти наблюдения лежат в основе применения колебательной спектроскопии для определения симметрии молекулы путем сопоставления спектров ИК и КР. Задавая модели молекулы с разной симметрией, например конформационные изомеры, можно заранее на

основе анализа таблиц характеров неприводимых представлений отнести $3N - 6$ нормальных колебаний молекулы к различным типам симметрии. Далее на основании сопоставления с экспериментальными данными по спектрам ИК и КР можно сделать правильный выбор модели (рис. 1.4).

Важную роль играют методы колебательной спектроскопии ИК и КР для изучения энергетики межмолекулярных взаимодействий, особенно водородных связей. Выявлены корреляционные зависимости энтальпии образования водородных связей и интенсивностей валентных колебаний связи О—Н.

В структурных исследованиях особое место занимает колебательная спектроскопия высокомолекулярных соединений. Для упорядоченных полимерных цепей строгое определение числа колебаний, активных в спектрах ИК и КР, можно проводить с использованием теоретико-группового анализа аналогично тому, как это делается для молекулярных кристаллов. Особенности строения полимеров и их физико-химические свойства позволяют выделять их с точки зрения ИК спектроскопии в особую группу объектов.

Колебательные спектры позволяют изучать не только внутримолекулярную динамику — внутреннее вращение — или движения атомов с большими амплитудами, но и межмолекулярные взаимодействия. Колебательная спектроскопия является эффективным методом исследования ассоциации молекул и структуры комплексов различной природы. Колебательные спектры зависят от агрегатного состо-

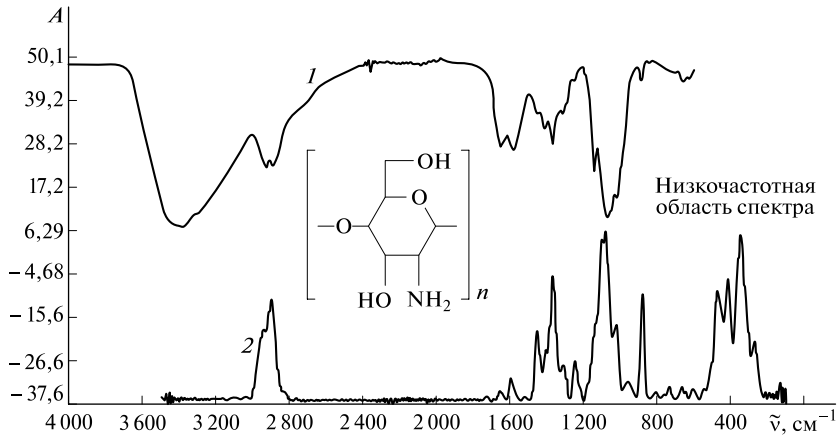


Рис. 1.4. Сравнение ИК спектра (*1*) и спектра КР (*2*) полисахарида хитозана. Спектр КР дает информацию о низкочастотной (ниже 400 см$^{-1}$) области, которая в ИК спектре не наблюдается. В ИК спектре проявляются полосы, отсутствующие в спектре КР, например область колебаний связей ОН и NH около 3 400 см$^{-1}$

яния вещества, что позволяет получать структурную информацию о различных конденсированных фазах. Частоты колебательных переходов четко регистрируют для молекулярных форм с временем жизни до 10^{-11} с, например для конформеров при высоте потенциального барьера в несколько килоджоулей на моль. Поэтому колебательные спектры применяют для исследования конформационной изомерии и быстро устанавливающихся равновесий.

Идентификация функциональных групп в органических соединениях методом ИК спектроскопии

Понятие о групповых (характеристических) частотах

Инфракрасный спектр любого органического соединения состоит из ряда полос разной интенсивности, значительная доля которых расположена в области волновых чисел ниже 2 000 $см^{-1}$. В структурно-аналитических исследованиях широко используют *концепцию групповых* (*характеристических*) *частот*: определенные функциональные группы или фрагменты, повторяющиеся в молекулах различных соединений, характеризуются примерно одними и теми же частотами, по которым может быть установлено их присутствие в молекуле данного вещества. Например, для карбонильной группы характерна интенсивная полоса в ИК спектре поглощения в области ~ 1700 (± 50) $см^{-1}$, относящаяся к валентному колебанию связи C=O. Отсутствие полос поглощения в данной области спектра доказывает, что в молекуле исследуемого вещества группа C=O отсутствует. В то же время наличие полос в указанной области еще не является однозначным доказательством присутствия в молекуле карбонильной группы, так как в этой области могут случайно оказаться частоты других колебаний молекулы или обертонов. Поэтому структурный анализ по колебательным частотам функциональных групп должен опираться на несколько характеристических частот, а предполагаемая структура молекулы должна быть подтверждена данными других методов.

Существуют справочники, содержащие многочисленные структурно-спектральные корреляции; имеются также банки данных и соответствующие программы для информационно-поисковых систем и структурно-аналитических исследований с использованием ЭВМ. Границы спектральных областей установлены в результате статистической обработки и не являются строго определенными (табл. 1.3).

Область от 4 000 до примерно 2 500 $см^{-1}$ является областью валентных колебаний связей C—H, N—H, O—H и др. Большинство атомов, образующих скелет молекул органических соединений (например,

Таблица 1.3

Интервалы волновых чисел валентных колебаний некоторых связей

Связи X—H	Тройные связи и кумулены	Двойные связи	Одинарные связи
O—H	C≡C	C=C	C—C
N—H	C≡N	C=O	C—O
C—H	C=C=C	C_6H_5—	C—F C—Cl

4 000 — 3 000 — 2 000 — 1 500 — 1 000

Волновое число, см$^{-1}$

Увеличение энергии колебаний связи

атомы C, N, O), имеют примерно одинаковые массы. Атом водорода на порядок легче, чем любой из них, и его влияние на приведенную массу и, соответственно, на частоту валентного колебания относительно невелико. Приведенная масса для фрагмента C—C имеет значение 6,0. При замене одного из атомов углерода на атом водорода приведенная масса будет равна 0,92. Приведенные массы для связей C—H, N—H (0,93) и O—H (0,94) примерно одинаковы. Отличия в положениях этих полос в ИК спектрах возникают из-за разницы в энергиях связей X—H. Валентные колебания C—H проявляются около 3 000 см$^{-1}$, фактически для целей идентификации их используют редко, так как связи C—H есть во всех органических соединениях. Особое место занимает узкая интенсивная полоса валентных колебаний связей ≡C—H, расположенная около 3 300 см$^{-1}$. Валентные колебания связи N—H проявляются около 3 300 см$^{-1}$, а связи O—H — при еще более высоком волновом числе — до 3 600 см$^{-1}$ (табл. 1.4).

Таблица 1.4

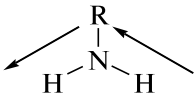
Положение полос валентных колебаний связей X—H в ИК спектрах

Связь	Приведенная масса μ	Волновое число, см$^{-1}$	Энергия связи, кДж · моль$^{-1}$
C—H	0,92	2 900 — 3 200	440 (CH_4)
N—H	0,93	3 300 — 3 400	450 (NH_3)
O—H	0,94	3 500 — 3 600*	500 (H_2O)

* Без учета водородной связи.

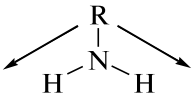
Полосы в ИК спектрах первичных RNH_2 и вторичных R_2NH аминов различаются. В случае вторичного амина $R_2N—H$ обычно наблюдается одна узкая полоса около 3 300 $см^{-1}$ независимо от того, является ли связь N—H частью аминогруппы R_2NH или амида RCONHR. Колебания группы NH_2 в первичном амине также не зависят от остальной части молекулы. Две связи N—H в группе NH_2 имеют одинаковые силовые постоянные и приведенные массы и совершают колебания как изолированный структурный фрагмент. В этом случае наблюдается две полосы равной интенсивности — одна для двух связей N—H, совершающих колебание в фазе (симметричное валентное колебание), и одна для двух связей N—H, совершающих колебание в противофазе (антисимметричное валентное колебание). Антисимметричное колебание обладает большей энергией и его частота несколько выше:

Антисимметричное валентное колебание NH_2



Около 3 400 $см^{-1}$

Симметричное валентное колебание NH_2



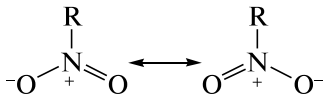
Около 3 300 $см^{-1}$

Область от 2 500 до 2 000 $см^{-1}$ является областью валентных колебаний тройных связей C≡C, N≡N, кумулированных связей C=C=C, связей C=O в карбонилах металлов. В этой области поглощают и некоторые другие группы (цианаты R—O—C≡N, изоцианаты R—N=C=O, тиоцианаты R—S—C≡N, а также изотиоцианаты R—N=C=S).

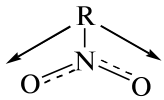
Слабая полоса валентных колебаний связей C≡C ацетиленовых соединений наблюдается в области 2 260 — 2 100 $см^{-1}$. Для самого ацетилена и его симметрично замещенных производных валентные колебания связи C≡C в ИК спектре не проявляются из-за симметрии молекулы. В монозамещенных алкинах эта полоса наблюдается в области 2 140 — 2 100 $см^{-1}$.

В области двойных связей от 1 900 до 1 300 $см^{-1}$ проявляются полосы валентных колебаний карбонильной группы C=O, алкенов и ароматических соединений C=C, нитрогруппы NO_2. Все три группы имеют резкие полосы: C=O одну интенсивную между 1 900 и 1 500 $см^{-1}$ (в зависимости от окружения), C=C одну слабую около 1 640 $см^{-1}$, NO_2 две интенсивные полосы в районе 1 500 и 1 300 $см^{-1}$. Более точные значения волновых чисел представлены в справочниках. В нитрогруппе в результате делокализации электронной плотности связи N — O идентичны, и в спектре наблюдаются полосы поглощения симметричного и антисимметричного валентных колебаний, как в случае группы NH_2.

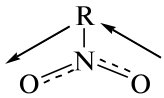
Идентификацию указанных групп могут осложнить полосы деформационных колебаний связи N—H в аминах, O—H в спиртах, полосы валентных колебаний карбоксилат-аниона COO^-:



Делокализация в нитрогруппе



Симметричное валентное колебание NO_2 (~1 350 $см^{-1}$)



Антисимметричное валентное колебание NO_2 (~1 550 $см^{-1}$)

Поглощение в области одинарных связей ниже 1 500 — 1 300 $см^{-1}$ — молекулярные «отпечатки пальцев». Валентные колебания одинарных связей и деформационные колебания подвержены влиянию остальной части молекулы и поэтому не являются характеристическими. Энергии одинарных связей C — C, C — N и C — O близки (350, 305 и 360 кДж/моль соответственно). Силовые постоянные этих связей меняются незначительно, приведенные массы сохраняются (6,0, 6,5 и 6,9), а дипольные моменты, как правило, отсутствуют или малы. Только одна из перечисленных простых связей — связь C — O достаточно полярная, и ее валентные колебания проявляются в виде сильной характеристической полосы (или полос) поглощения в области около 1 100 $см^{-1}$.

Из других простых связей можно отметить C — Cl (слабая, с большой приведенной массой), которая имеет характерную полосу около 700 $см^{-1}$. В области колебаний простых связей располагаются нехарактеристические полосы поглощения, обусловленные валентными и деформационными колебаниями, используемые в качестве «отпечатков пальцев» для данной молекулы, не поддающиеся точному отнесению. В табл. 1.5 представлены некоторые полосы поглощения в области «отпечатков пальцев», применяемые для идентификации. При их использовании следует помнить, что в этих областях могут проявляться и другие колебания.

Таблица 1.5

Некоторые полезные для идентификации полосы поглощения в области «отпечатков пальцев»

Волновое число, $см^{-1}$	Интенсивность	Группа	Примечание
1 440 — 1 470	Средняя	CH_2	Деформационное колебание (полоса имеется в вазелиновом масле)

Окончание табл. 1.5

Волновое число, $см^{-1}$	Интенсивность	Группа	Примечание
~1 380	Средняя	CH_3	Деформационное колебание (полоса имеется в вазелиновом масле)
~1 350	Сильная	NO_2	Симметричное валентное колебание связи N=O
1 250 — 1 300	Сильная	P=O	Валентное колебание двойной связи P=O
1 310 — 1 350	Сильная	SO_2	Антисимметричное валентное колебание связи S=O
1 120 — 1 160	Сильная	SO_2	Симметричное валентное колебание связи S=O
~1 100	Сильная	C — O	Валентное колебание одинарной связи
950 — 1 000	Сильная	C=CH	Внеплоскостное деформационное колебание связи C—H в *транс*-алкенах
~690, ~750	Сильная	C_6H_5 — H	Внеплоскостное деформационное колебание связи C_6H_5 — H пяти соседних атомов водорода в монозамещенных соединениях
~750	Сильная	C_6H_5 — H	Внеплоскостное деформационное колебание C_6H_5 — H четырех соседних атомов водорода в 1,2-двузамещенных соединениях
~700	Сильная	C — Cl	Валентное колебание одинарной связи

Интерпретация ИК спектров

Строгих правил интерпретации ИК спектров не существует. Однако прежде чем приступать к этой процедуре, нужно добиться того, чтобы экспериментальные данные удовлетворяли ряду требований.

1. Спектры должны быть интенсивными с хорошо разрешенными полосами. Фон в коротковолновой области не должен резко увеличиваться.

2. При съемке спектра нужно использовать чистое индивидуальное соединение. В случае необходимости нужна очистка вещества и контроль его чистоты.

3. Спектрофотометр должен быть прокалиброван по волновым числам или длинам волн.

4. Должен быть выбран оптимальный метод подготовки пробы. При работе с раствором необходимо указать растворитель, концентрацию и толщину кюветы.

Расчет колебаний многоатомной молекулы является специальной задачей. Для функционального анализа ИК спектры интерпретируют на основе справочных данных, сопоставления со спектрами из атласов и библиотек спектров, сведений литературы, сравнения со спектрами более простых молекул, родственных и изотопзамещенных соединений. На многие вопросы, возникающие при интерпретации ИК спектров, можно ответить, привлекая дополнительно спектры ЯМР или масс-спектры.

Данные по частотам колебаний обобщены в таблицах характеристических групповых частот. Они могут изменяться в довольно широких интервалах, что вызвано сложными взаимодействиями колебаний внутри молекулы. Однако ряд полос поглощения может отвечать простым колебаниям таких групп, как С—Н, О—Н или С=О, и оставаться в узких областях спектра. Существенные детали структуры молекулы можно обнаружить по точному положению полосы поглощения внутри этих ограниченных областей. Смещения положения полос, изменения их контуров или интенсивностей, сопровождающие изменения окружения молекулы, также могут нести важную структурную информацию.

При предварительном рассмотрении спектра в первую очередь необходимо обратить внимание на две области: высокочастотную 4 000 — 1 300 и низкочастотную 900 — 650 см$^{-1}$. В высокочастотной области спектра проявляются характеристические частоты валентных колебаний связей О—Н, N—Н, С=О и др. Отсутствие полос в областях, связанных с поглощением данной функциональной группы, обычно используют как доказательство ее отсутствия в молекуле. При этом следует проявлять осторожность, так как некоторые структурные особенности могут настолько ослабить и уширить полосу, что она не будет заметна.

Например, внутримолекулярная водородная связь в енольной форме ацетилацетона приводит к появлению слабой широкой полосы связи О—Н, которая может маскироваться другими полосами. С другой стороны, отсутствие поглощения в области 1 850 — 1 540 см$^{-1}$ (около 1 700 см$^{-1}$) позволяет надежно исключить присутствие карбонильной группы.

В высокочастотной области нередко проявляются обертона и составные частоты в виде полос малой интенсивности.

Отсутствие интенсивных полос поглощения в области 900—650 $см^{-1}$ обычно указывает на неароматическую структуру органического соединения. В спектрах ароматических и гетероароматических соединений в этой области проявляются сильные полосы поглощения, связанные с неплоскими деформационными колебаниями связи С—Н. В этой же области проявляются и неплоские деформационные колебания связи С—Н в алкенах и алкинах. Широкие, умеренной интенсивности полосы поглощения в низкочастотной области подтверждают наличие димера карбоновой кислоты, а также амино- или амидной группировок, неплоские деформационные колебания которых находятся в этой области.

Поглощение в промежуточной области спектра 1 500—900 $см^{-1}$ часто имеет сложный характер, некоторые наблюдаемые полосы обусловлены взаимодействием колебаний. Эта часть спектра очень информативна, когда исследуется совместно с другими областями. Например, если в высокочастотной области спектра спиртов или фенолов проявляется поглощение группы О—Н, то положение полосы поглощения деформационных колебаний С—ОН в области 1 260—1 000 $см^{-1}$ позволяет отнести данный спирт к первичному, вторичному или третичному.

Выводы, сделанные на основе анализа отдельной характеристической полосы, должны подтверждаться, по возможности, поглощением в других областях спектра. Например, отнесение карбонильной полосы к альдегидной группе подтверждается появлением одной или двух полос в области 2 780—2 695 $см^{-1}$, принадлежащих валентным колебаниям связи С—Н альдегидной группы. Подобным образом отнесение карбонильной полосы к сложноэфирной группе сопровождается появлением сильной полосы (или полос) в области 1 300—1 100 $см^{-1}$, относящейся к колебаниям фрагмента С—О—С.

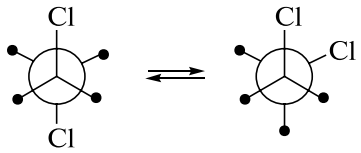
Правильной интерпретации колебательного спектра помогает изотопическое замещение атомов, приводящее к изменению колебательных частот. При этом силовые постоянные молекулы сохраняются. Существует ряд изотопических правил, позволяющих относить наблюдаемые колебательные частоты к тому или иному типу симметрии колебаний, функциональным группам и т. д.

Примеры задач, решаемых методами колебательной спектроскопии

Высокая чувствительность спектров ИК и КР к структурным изменениям обусловливает их широкое применение при изучении динамической изомерии. Рассмотрим характерный пример исследования поворотной изомерии.

В молекулах типа 1,2-дихлорэтана заторможенное внутреннее вращение относительно простой связи приводит к появлению конформеров (поворотных изомеров). Молекула 1,2-дихлорэтана может существовать в трех устойчивых поворотно-изомерных формах, находящихся в равновесии друг с другом: *транс*- (*анти*-), 1-*гош*, 2-*гош*, показанных на рис. 1.5.

Высота максимума относительно соседнего минимума называется *потенциальным барьером* V_0 для перехода одного устойчивого поворотного изомера в другой, а разность минимумов соответствует разности энергий поворотных изомеров ΔE:



транс-Изомер *гош*-Изомер

Устойчивая поворотно-изомерная *транс*-форма принадлежит к группе C_{2h}, а *гош*-форма — к группе C_2. Для молекулы $C_2H_4Cl_2$ в *транс*-форме имеется 18 нормальных колебаний следующих типов

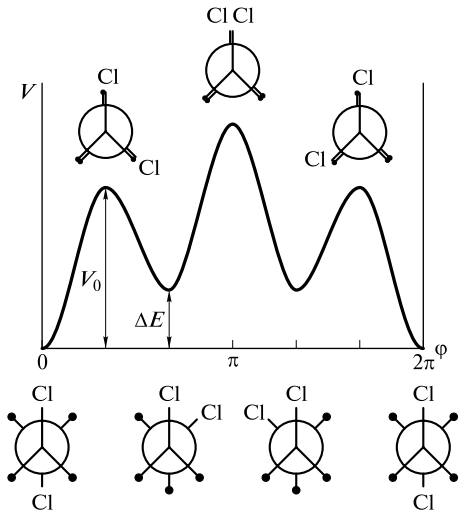


Рис. 1.5. Потенциальная функция V внутреннего вращения молекулы 1,2-дихлорэтана в зависимости от угла поворота φ. В нижней части рисунка приведены *транс*- (*анти*-), 1-*гош*, 2-*гош* поворотные изомеры или устойчивые заторможенные конформации; в верхней части рисунка — неустойчивые заслоненные конформации

симметрии: $6A_g + 4A_u + 3B_g + 5B_u$, а для тех же 18 нормальных колебаний, но в *гош*-форме — $10A + 8B$. *транс*-Изомер имеет центр симметрии, и для него выполняется альтернативный запрет. В случае *гош*-изомера все колебания активны и в ИК спектрах, и в спектрах КР. Указанные изомерные формы находятся в жидкой и в газовой фазе в равновесии. Экспериментальное исследование такого равновесия основано на измерении температурной зависимости относительной интенсивности полос, принадлежащих спектрам участвующих в равновесии форм. При понижении температуры относительная интенсивность полос более устойчивого изомера увеличивается, а менее устойчивого — уменьшается. В таких исследованиях важно правильно выбрать аналитические полосы. Расчеты колебаний обеих форм позволяют выполнить отнесения полос, что важно для низкочастотной области, особенно чувствительной к изменениям структуры. Константу равновесия в этом случае выражают в следующем виде:

$$K = N_{транс}/N_{гош} = (i_{гош}I_{транс})/(i_{транс}I_{гош}) = C(I_{транс}/I_{гош}) = CK',$$

где величина $C = i_{гош}/i_{транс}$ считается независимой от температуры.

Используя уравнение изобары Вант-Гоффа для температурной зависимости константы равновесия:

$$\ln K' = -\frac{\Delta H}{RT} + B,$$

по тангенсу угла наклона линейной зависимости $\ln K' = f(1/T)$ определяют разность энтальпий молекулярных форм. В газовой фазе она составляет 5,6 кДж/моль. Это означает, что *транс*-изомер 1,2-дихлорэтана более устойчив, чем *гош*-изомер.

Потенциальная функция внутреннего вращения может иметь несколько разных по высоте максимумов и разных по глубине минимумов (см. рис. 1.5). В случае высоких потенциальных барьеров (более kT) в потенциальной яме может располагаться несколько уровней энергии крутильных колебаний. В простейшем случае гармонического приближения высоту потенциального барьера V_0 можно оценить по частоте крутильного колебания ω:

$$\omega = \frac{n}{2\pi c}\sqrt{\frac{V_0}{2I_{прив}}},$$

где n — кратность барьера, т. е. число минимумов или максимумов в интервале от 0 до 2π; $I_{прив}$ — приведенный момент инерции: $I_{прив} = I_1I_2/(I_1 + I_2)$ (I_1, I_2 — моменты инерции поворачивающихся одна относительно другой групп, в данном случае хлорметильных).

Для оценки высоты потенциальных барьеров внутреннего вращения необходимо знать частоты крутильных колебаний, которые располагаются в низкочастотной области — ниже 300—200 см$^{-1}$. Эти

частоты определяют либо экспериментально по спектрам КР или по длинноволновым ИК спектрам, либо путем расчетов. Высота барьеров при заторможенном вращении относительно одинарных связей может достигать 10 — 30 кДж/моль. В случае кратных связей, например связей С=С, эта величина составляет 200 кДж/моль, и мы переходим от конформаций к конфигурациям.

Не имея возможности подробно обсуждать многочисленные примеры использования ИК спектроскопии в научных исследованиях, приведем лишь некоторые из них.

При изотопном замещении изменяются массы атомов, а изменениями электронных свойств (силовых коэффициентов) и геометрических параметров молекулы можно пренебречь. С другой стороны, частоты колебаний, интенсивности полос, моменты инерции, вращательные частоты могут существенно изменяться. Эти эффекты особенно заметны при замещении протона на дейтерий. Изотопное замещение позволяет получать дополнительные данные, необходимые для определения силовых постоянных, оказывает существенную помощь при экспериментальном отнесении колебательных частот, позволяет изменять симметрию молекулы. Разработана система специальных правил, применение которых позволяет эффективно использовать изотопные эффекты при анализе колебательных спектров.

Изучение кинетики химических реакций (в том числе и при низких температурах) представляет отдельное направление. В случае медленно протекающих реакций можно через определенные интервалы времени отбирать пробы из реакционной смеси для регистрации спектров. Если скорость реакции велика, то в отобранной пробе реакцию можно остановить, например, охлаждением. Исследуемую реакцию можно проводить непосредственно в кювете спектрометра и через короткие промежутки времени регистрировать спектры. В настоящее время разработаны специальные методики и оборудование для изучения быстро протекающих реакций.

Особой областью является колебательная спектроскопия высокомолекулярных соединений и полимерных материалов. На спектры полимеров большое влияние оказывают дефекты и неупорядоченность. Для исследования высокоориентированных полимеров используют поляризованное ИК излучение. Важное прикладное значение имеет анализ полимерных материалов и пластиков, которые являются многокомпонентными системами.

Кроме качественного функционального анализа, основанного на концепции характеристических колебаний, ИК спектры используют для количественных измерений на основе закона поглощения света Бугера — Ламберта — Бера.

Возможности современных компьютеров позволили создать библиотеки спектров, базы данных и поисковые системы, системы картирования и визуализации, которые наглядно отображают распреде-

ление функциональных групп по поверхности исследуемого объекта. Получила развитие двумерная и корреляционная ИК спектроскопия.

Техника эксперимента

Диспергирующий ИК-спектрометр

Многие годы ИК спектры поглощения получали, пропуская излучение через пробу и проводя последовательное сканирование по спектру посредством диспергирующего устройства — призмы или дифракционной решетки. Сканирование осуществляли, разворачивая диспергирующий элемент или зеркало, спектры поглощения регистрировали в виде зависимости интенсивности поглощения от волновых чисел. На рис. 1.6 показана типичная оптическая схема двухлучевого диспергирующего ИК-спектрофотометра. Излучение источника зеркалами М1 — М4 разделяется на два пучка, один из которых проходит через кювету с образцом, другой — через кювету сравнения. Эти пучки, пройдя через систему зеркал М5 — М9, объединяются вращающимся секторным зеркалом М7 в один луч переменной интенсивности, что приводит к возникновению удобного для усиления переменного электрического сигнала на выходе приемника излучения. Различие интенсивностей поглощения в канале образца и канале сравнения уравнивается специальной подвижной диафрагмой, находящейся в канале сравнения. Таким способом уравнивают поглощение растворителя (или окон) в кювете образца и кювете сравнения, и в результате в спектре наблюдаются полосы поглощения только растворенной пробы. В качестве диспергирующего элемента

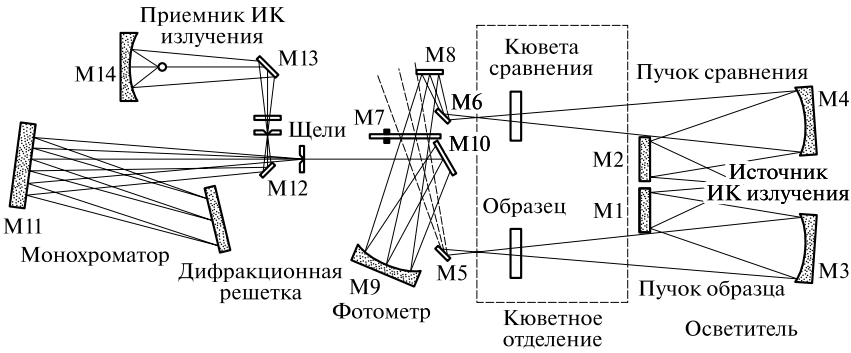


Рис. 1.6. Оптическая схема двухлучевого диспергирующего ИК-спектрофотометра

используют дифракционные решетки или призмы, изготовленные из монокристаллов солей (NaCl, KBr, LiF).

Разрешающая способность таких приборов, определяемая шириной входной и выходной щелей, фотометрическая точность и чувствительность имеют ограничения из-за низкой энергии попадающего в тепловой приемник излучения, а также из-за необходимости усиления чрезвычайно слабых сигналов. В связи с этим отношение сигнал : шум довольно низкое, а время регистрации спектра велико.

Несмотря на некоторые принципиальные недостатки с помощью диспергирующих приборов в течение нескольких десятилетий накоплен огромный экспериментальный материал, значение которого не уменьшилось до сих пор. В настоящее время серийное производство диспергирующих спектрофотометров прекращено.

ИК-спектрометр с преобразованием Фурье

ИК-спектрометры с преобразованием Фурье, имеющие неоспоримые преимущества по сравнению с диспергирующими приборами, получили распространение начиная с 1970-х гг. В основе их работы лежат принципы, воплощенные американским физиком А. А. Майкельсоном в интерферометре, схема которого показана на рис. 1.7. От источника поток излучения, содержащего весь интервал частот

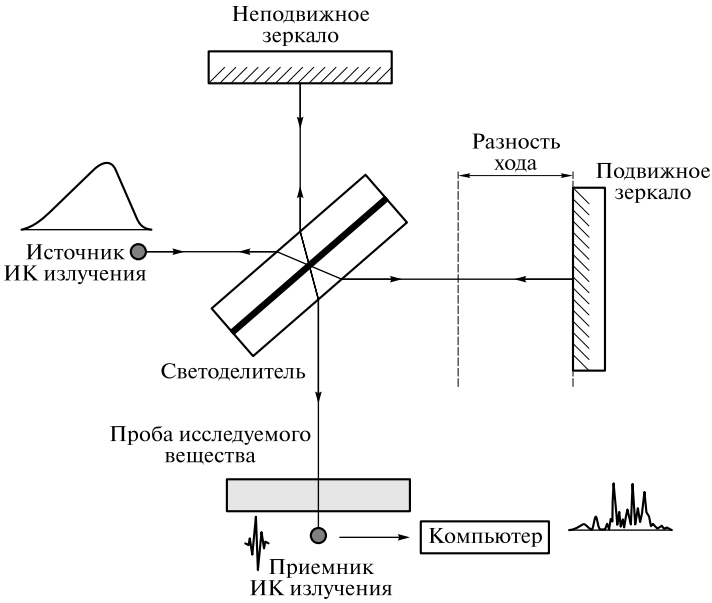


Рис. 1.7. Схема интерферометра Майкельсона

(например, 4 000 — 400 см$^{-1}$), разделяется полупрозрачным зеркалом — светоделителем на два когерентных луча, отражающихся от подвижного и неподвижного зеркал и интерферирующих между собой. В результате в фокальной плоскости объектива (приемника) возникают интерференционные полосы, которые можно наблюдать или регистрировать каким-либо способом с последующим преобразованием сигнала в цифровую форму. Периодическое возвратно-поступательное движение подвижного зеркала изменяет разность двух оптических путей, что дает функциональную зависимость интенсивности от оптической разности хода, называемую *интерферограммой*. Типичная интерферограмма показана на рис. 1.8.

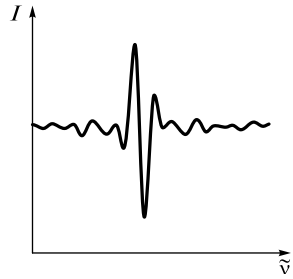


Рис. 1.8. Типичная интерферограмма

Для монохроматического источника излучения с волновым числом ν_1 интенсивность сигнала $I(x)$, попадающего на приемник, при смещении подвижного зеркала на расстояние x изменяется по периодическому закону:

$$I(x) = B(\nu_1)\cos(2\pi\nu_1 x),$$

где $B(\nu_1)$ — интенсивность источника излучения.

В случае «классического» спектрометра спектр будет состоять из единственной полосы с максимумом ν_1 (рис. 1.9). Если добавить второй монохроматический источник, имеющий другую частоту ν_2, то результирующую зависимость в координатах «положение зеркала —

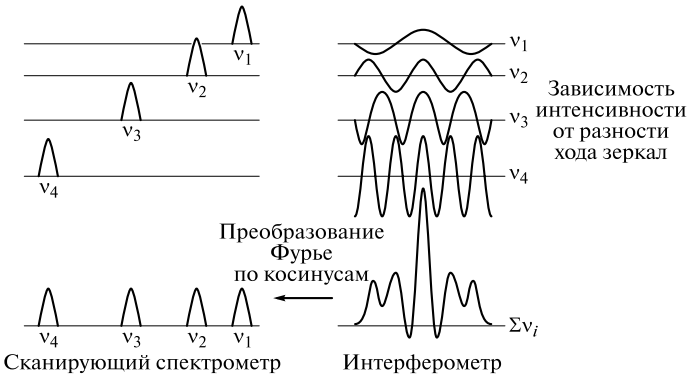


Рис. 1.9. Сравнение сканирующего спектрометра и интерферометра: в процессе сканирования ИК спектра на классическом спектрометре последовательно во времени измеряются интенсивности полос поглощения, образующих спектр; в интерферометре все частоты колебаний в данном спектральном диапазоне регистрируются одномоментно в виде интерферограммы

интенсивность» можно представить в виде суммы двух косинусоидальных волн (см. рис. 1.9):

$$I(x) = B(\nu_1)\cos(2\pi\nu_1 x) + B(\nu_2)\cos(2\pi\nu_2 x).$$

Если добавить третью, четвертую частоту (и так до бесконечного числа частот, т.е. рассматривать полихроматические источники, какими являются лампа накаливания или глобар), то в приемнике возникает сигнал от суммы косинусоидальных волн (см. рис. 1.9):

$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\nu)\cos(2\pi x\nu)\mathrm{d}\nu.$$

В интерферограмме в скрытом виде содержится полная информация о спектральном составе излучения полихроматического источника. Если эту интерферограмму подвергнуть преобразованию Фурье по косинусам:

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x)\cos(2\pi x\nu)\mathrm{d}x,$$

то получим зависимость интенсивности от волнового числа (в обратных сантиметрах). Преобразование Фурье, выполняемое последовательно по точкам на всем интервале интерферограммы, дает полный ИК спектр источника излучения, как схематично показано на рис. 1.10. Интерферограмма не является непосредственным представлением спектра, хотя она однозначно с ним связана. Преобразования Фурье представляют собой взаимно обратные интегральные преобразования. Превращение интерферограммы в спектр требует большого объема вычислительной работы. Например, чтобы получить спектр в стандартной области 400—4 000 см$^{-1}$ с разрешением 1 см$^{-1}$ требуется провести вычисления для 3 600 точек. Преобразование интерферограммы в спектр проводят с использованием специального алгоритма быстрого фурье-преобразования Дж. У. Кули и Дж. У. Тьюки (1965 г.).

Для получения спектра на спектрометре с преобразованием Фурье сначала регистрируют при отсутствии пробы спектр источника излучения (спектр сравнения или эталонный) $B_{ref}(\nu)$ (см. рис. 1.10, спектр *1*). После этого в кюветное отделение помещают исследуемую пробу и регистрируют ее спектр $B_{sample}(\nu)$ (см. рис. 1.10, спектр *2*). Отношение этих спектров дает спектр пропускания пробы (см. рис. 1.10, спектр *3*):

$$T = \frac{B_{sample}(\nu)}{B_{ref}(\nu)}.$$

Важно подчеркнуть, что фурье-спектрометр является однолучевым прибором с разнесением по времени процессов регистрации

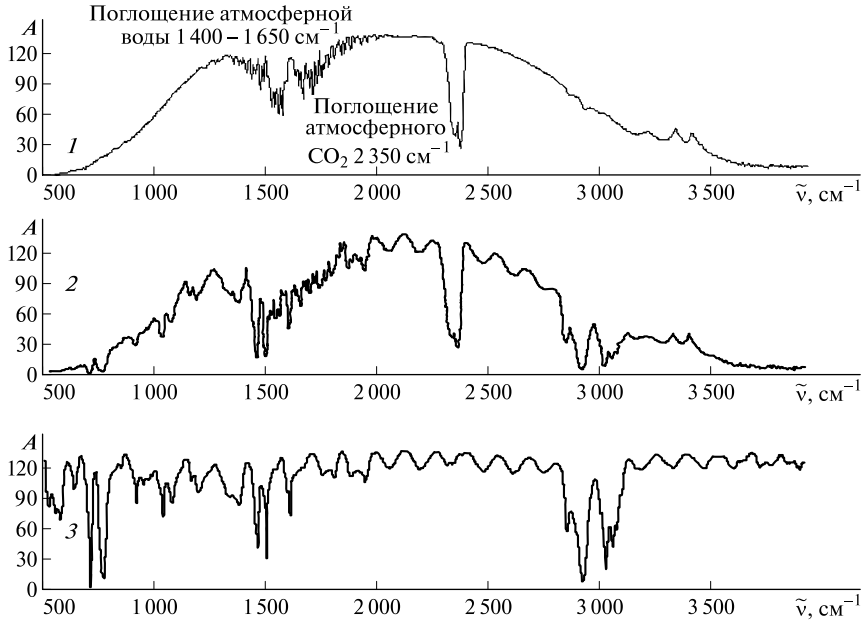


Рис. 1.10. Получение спектра на спектрометре с преобразованием Фурье: *1* — спектр источника излучения (сравнения или эталонный); *2* — спектр пробы; *3* — спектр пропускания пробы (полистирол) как результат отношения спектра *2* к спектру *1*

спектров сравнения и пробы. Спектр сравнения представляет собой спектр излучения теплового источника, на который наложен спектр поглощения паров атмосферной воды (~ 3 400, 1 500 — 1 700 см$^{-1}$), углекислого газа (2 350 см$^{-1}$) и других веществ, находящихся в атмосфере (или пустой кюветы или кюветы с растворителем). Те же полосы налагаются и на спектр пробы, однако при делении одного спектра на другой в результирующем спектре наблюдается только поглощение пробы (см. рис. 1.10, спектр *3*). Результирующий спектр представляет собой обычный спектр пропускания (в данном случае полистирола).

Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье имеет неоспоримые преимущества. В отличие от диспергирующего спектрофотометра через пробу одновременно проходит весь частотный интервал излучения, что уменьшает время регистрации спектра до одной секунды (*выигрыш Фэлжетта*). Спектрометры с преобразованием Фурье могут иметь очень высокое разрешение (< 0,001 см$^{-1}$). Представление результатов ИК измерений в цифровом виде облегчает их обработку. Результаты нескольких последовательных сканирований можно суммировать, усреднять, понижая тем самым уровень

шума, и получать качественные спектры маленьких проб. У приборов с преобразованием Фурье очень высокое отношение сигнал : шум, оно может достигать десятков тысяч. Как в любом управляемом компьютером спектрометре, спектры индивидуальных веществ и растворителей можно вычитать из спектров смесей. Доступна обработка спектроскопических данных в цифровом виде, например спектр можно представить либо в линейной шкале волновых чисел, либо в шкале длин волн. Существует возможность создания библиотеки спектров. Облегчается измерение оптических плотностей и интегральных интенсивностей полос. Размеры проб при использовании ИК спектроскопии с преобразованием Фурье многократно уменьшаются по сравнению с классическими диспергирующими приборами.

Методы и приемы подготовки проб в ИК спектроскопии

Приемы подготовки проб для съемки ИК спектров разнообразны. Исследователь должен выбрать те из них, которые наилучшим образом подходят для решения конкретной задачи. Метод ИК спектроскопии применим для исследования практически любых веществ независимо от их агрегатного состояния, цвета, кристаллической формы, молекулярной массы, числа компонентов, растворимости или числа фаз.

В связи с тем что ИК спектр зависит от физического состояния образца, целесообразно заранее определить иерархию используемых приемов. Последовательность их применения определяется поставленными перед исследователем задачами. Например, для жидкого образца можно принять следующий порядок: 1) жидкость, сжатая между солевыми пластинками, так называемая «жидкая пленка»; 2) раствор в инертном растворителе, если позволяет растворимость; 3) неразбавленная жидкость в тонкой кювете (0,01—0,05 см), если вещество нерастворимо. В случае вязких жидкостей использование кюветы неприемлемо. Для органических порошкообразных веществ и рыхлых твердых проб предлагается следующая последовательность: 1) суспензия в вазелиновом масле или в другом разбавителе (гексахлорбутадиене или фторированном вазелиновом масле); 2) таблетка с бромидом калия или спектр диффузного отражения; 3) раствор в инертном или, если позволяет растворимость, полярном растворителе; 4) пиролизат. Такие методы, как спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), обычно оставляют для особых случаев.

Рассмотрим примеры влияния способа приготовления образца на ИК спектр. Исследование веществ методом ИК спектроскопии включает три основных этапа: 1) приготовление образца; 2) регистрация спектра образца; 3) интерпретация спектра. Все этапы одинаково важны и пренебрежение любым из них приводит к ошибкам и не-

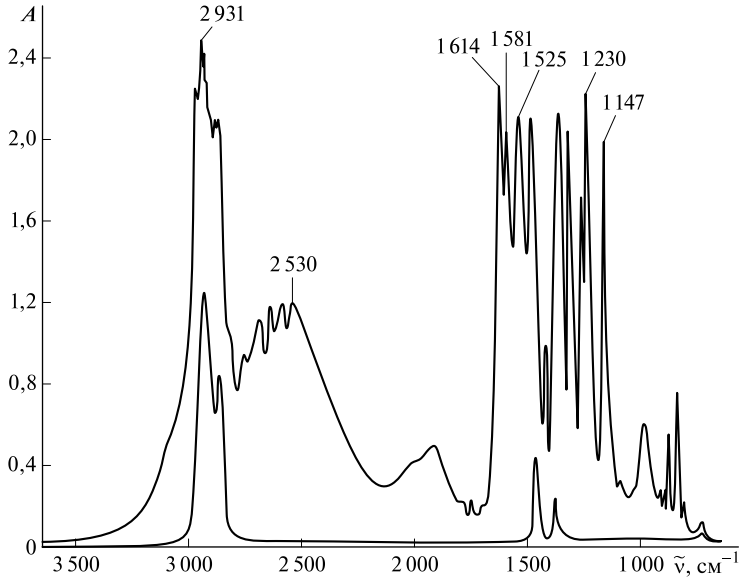
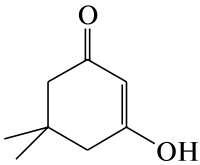


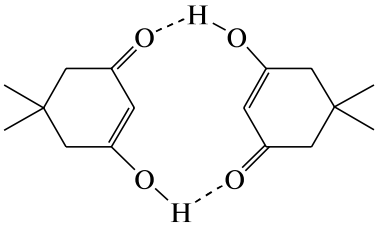
Рис. 1.11. ИК спектр димедона (5,5-диметилциклогександиона-1,3) в виде суспензии в вазелиновом масле

точностям. Например, даже на самом совершенном спектрометре нельзя получить удовлетворительный спектр, если образец приготовлен неправильно или вещество взято в недостаточном количестве.

В качестве примера на рис. 1.11, 1.12 показаны ИК спектры димедона (5,5-диметилциклогександиона-1,3) в виде суспензии в вазелиновом масле и в таблетке с бромидом калия.

Спектры идентичны за исключением небольших сдвигов полос и относительных интенсивностей некоторых полос. В первом случае полосы валентных и деформационных колебаний связей С—Н вазелинового масла налагаются на спектр димедона. Отсутствие полос карбонильных групп около 1730 см$^{-1}$ и интенсивная широкая полоса 2 530 см$^{-1}$ гидроксильных групп указывают на то, что в твердом состоянии данное соединение находится в енольной форме, стабилизированной межмолекулярными водородными связями с образованием циклических и линейных структур:





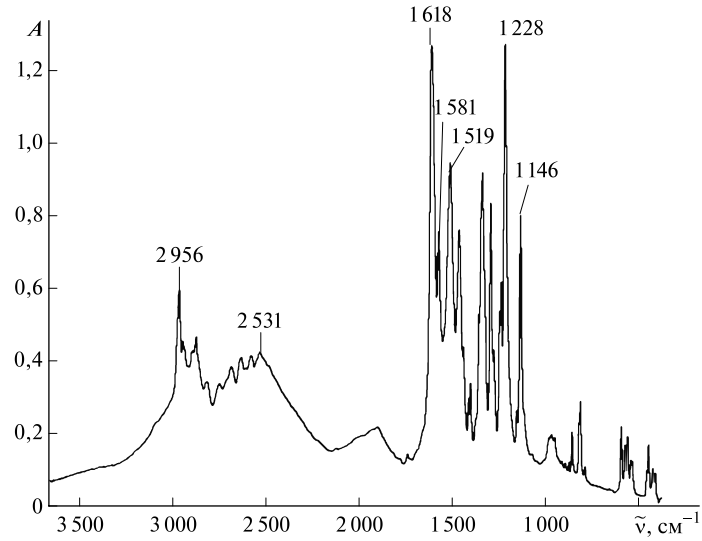


Рис. 1.12. ИК спектр димедона (5,5-диметилциклогександиона-1,3) в таблетке с бромидом калия

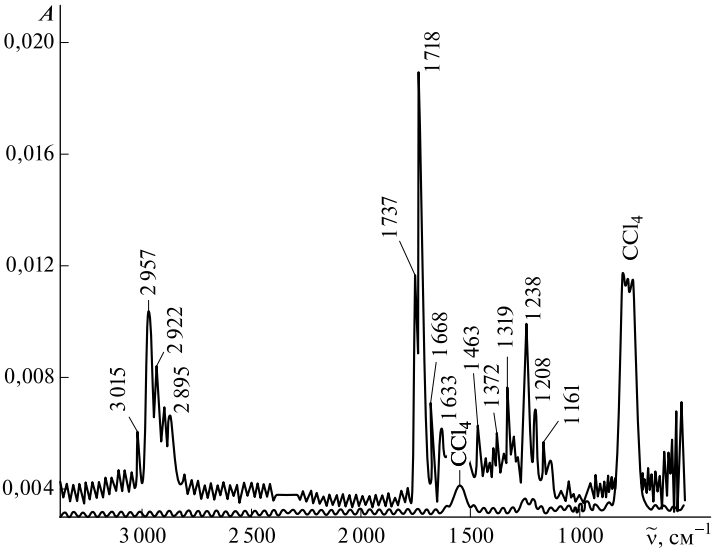


Рис. 1.13. ИК спектр раствора димедона в неполярном тетрахлорметане (кювета с окнами из хлорида натрия)

В спектре таблетки с бромидом калия (см. рис. 1.12) проявляются полосы колебаний связей С—Н в самом димедоне, что является преимуществом такого способа пробоподготовки. Инфракрасный спектр раствора димедона в неполярном растворителе — тетрахлорметане представлен на рис. 1.13. В этом случае кето-енольное равновесие смещено в сторону образования кетонной формы, на что указывает расщепленная полоса валентных колебаний С=О 1737—1718 см$^{-1}$.

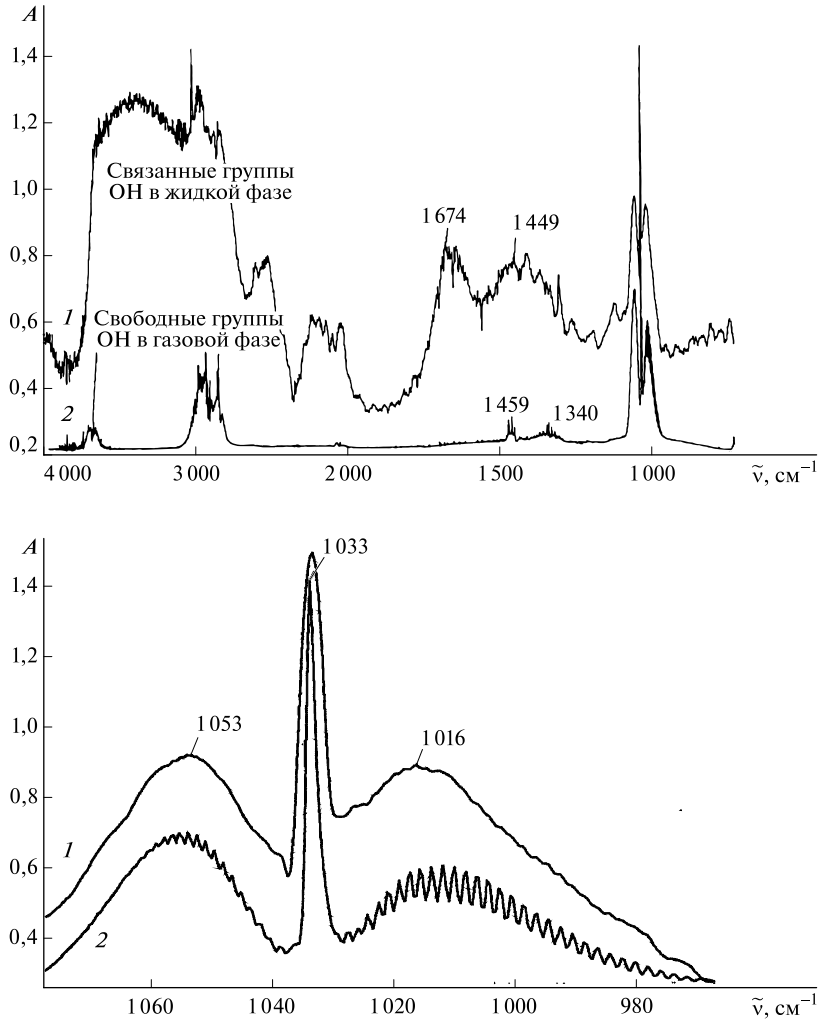


Рис. 1.14. ИК спектры метанола в жидком (*1*) и газообразном (*2*) состояниях

На спектр исследуемого соединения налагается спектр растворителя.

Из этого примера следует два вывода.

Первый — метод подготовки пробы может оказывать существенное влияние на состояние исследуемого вещества.

Второй — изменяя условия подготовки проб, исследователь получает дополнительный инструмент их изучения. Отметим, что в жидкостной кювете с хорошо отполированными окнами может наблюдаться интерференция в виде периодической волнистой линии (см. рис. 1.13).

На рис. 1.14 показаны ИК спектры метанола в жидком и газообразном состояниях при разрешении 1 см$^{-1}$. На первый взгляд, спектры различаются существенно. В спектре метанола в газообразном состоянии наблюдается полоса валентных колебаний группы О—Н, не связанной водородными связями (3 687 см$^{-1}$), и вращательная структура полосы 1 033 см$^{-1}$. В жидком метаноле молекулы связаны водородными связями и группа ОН проявляется в виде широкой интенсивной полосы 3 337 см$^{-1}$. В этой же области дает поглощение возможная примесь воды. В спектре паров метанола наблюдается вращательная структура полосы 1 033 см$^{-1}$ (колебания С—О), что позволяет вычислять вращательные постоянные молекул. Полосы в области от 2 000 до 2 700 см$^{-1}$ в спектре жидкого метанола являются обертонами или составными частотами низкочастотных колебаний.

Жидкие пробы

Одним из простейших приемов приготовления образцов является *метод жидкой пленки* (или *раздавленной капли*). Его используют для получения качественных обзорных спектров нелетучих, нереакционноспособных, нерастворимых жидкостей. Каплю вещества сжимают между двумя солевыми пластинками или помещают на плоскую стеклянную поверхность, а затем «вытирают» солевой пластинкой. Желательно, чтобы в пределах сечения светового луча спектрометра толщина образца была более или менее одинаковой. Очевидно, что спектры, полученные таким путем, не очень воспроизводимы и не пригодны для количественной обработки (толщина поглощающего слоя неизвестна).

Растворы

В некоторых случаях исследователи предпочитают приготовление проб в виде растворов. Хотя этот метод более трудоемок, чем другие,

его преимущество заключается в высокой воспроизводимости и возможности выполнять количественные измерения.

Требования к растворителям. Выбор растворителя всегда является результатом компромисса. Все стандартные органические растворители имеют собственные ИК спектры, поэтому необходимо выбирать те из них, в которых вещество достаточно хорошо растворимо и которые имеют области прозрачности в аналитических областях спектра. Растворитель должен быть химически инертным и не должен вступать в реакции с растворенным веществом. Растворитель должен поддаваться очистке и осушке. Чувствительные к влаге вещества, особенно при их малых концентрациях, могут реагировать с водой, остающейся в любом растворителе. К влаге чувствительны и солевые окна (кроме ZnSe и KRS-5).

В тех областях спектра, где пропускание растворителя ниже 30 %, чувствительность измерений будет понижена, а шумы и погрешности измерений будут возрастать.

Для стандартной работы в области 625 — 4 000 см$^{-1}$ (2,5 — 16 мкм) принято использовать тетрахлорметан, в области 1 330 — 4 000 см$^{-1}$ (2,5 — 7,5 мкм) — тетрахлорэтилен. Необходимо отметить, что пары тетрахлорметана токсичны, поэтому работать с этим растворителем нужно в вытяжном шкафу. В области 250 — 1 000 см$^{-1}$ (10 — 40 мкм) можно использовать *н*-гептан.

Другими растворителями, применяемыми в более ограниченных спектральных областях, являются трихлорметан, диоксан и диметилформамид. Растворяющее действие этих веществ обусловлено их полярной природой, что приводит к сильному собственному поглощению в ИК области и взаимодействию с растворенным веществом. Дейтерированные растворители имеют окна прозрачности, отличающиеся от их протонированных аналогов.

Выбор концентрации. Большинство органических веществ дает приемлемые спектры в области 625 — 4 000 см$^{-1}$ в кювете толщиной 0,01 см при концентрации 1 г в 10 мл. При работе в области ниже 600 см$^{-1}$, возможно, потребуются более высокие концентрации. В случае сильно поглощающих фтор- или кремнийорганических соединений концентрация может быть снижена до 0,2 г в 10 мл. Для содержащих полярные группы соединений нужно учитывать возможность проявления различных сольватохромных эффектов.

Толщина поглощающего слоя. Выбор толщины кюветы зависит от количества имеющегося в распоряжении образца или его растворимости. Очень тонкие кюветы (< 0,005 см) трудно изготавливать, заполнять, опорожнять, промывать и сушить, в то время как кюветы толщиной 0,02 см могут приводить к чрезмерному поглощению растворителя. Удобными для работы являются кюветы толщиной около 0,01 см. В специальных случаях для анализа следовых количеств в узких областях высокой прозрачности растворителя можно использовать кюветы с толщиной поглощающего слоя до 5 см. Перед при-

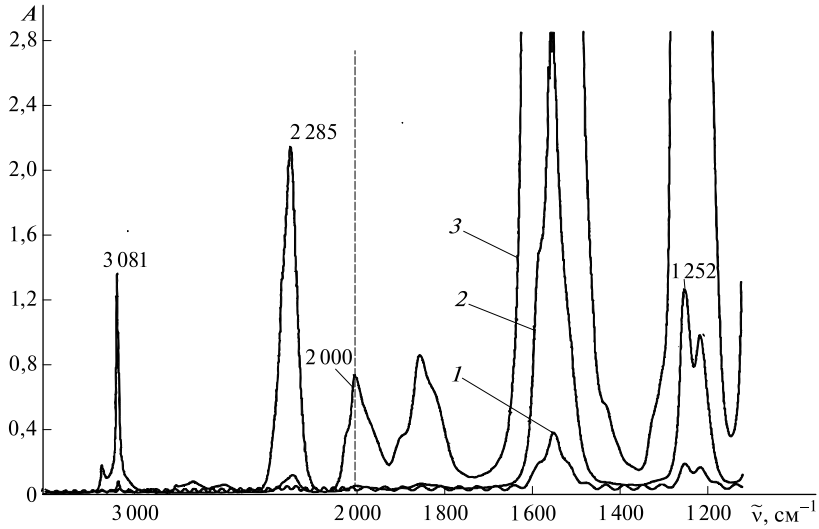


Рис. 1.15. Фрагмент ИК спектра тетрахлорметана в области прозрачности в кюветах толщиной 0,011 см (*1*, видны полосы интерференции), 0,1 см (*2*), 2 см (*3*)

готовлением образца с большой толщиной поглощающего слоя необходимо проверить пропускание растворителя и убедиться в его чистоте. При использовании кювет большой толщины в окнах прозрачности растворителя могут появляться полосы обертонов низкочастотных колебаний и составные полосы. На рис. 1.15 показан участок ИК спектра тетрахлорметана в области прозрачности в кюветах толщиной 0,011, 0,1 и 2,0 см. При увеличении толщины кюветы в области прозрачности появляются полосы обертонов и составных частот, которые могут налагаться на спектр растворенного вещества.

Проверка кюветы. В процессе длительного использования окна жидкостной кюветы могут помутнеть или загрязниться. О состоянии окон не всегда можно судить по их внешнему виду, поэтому необходимо контролировать чистоту окошек и кювет, периодически записывая их спектры. Регулярная проверка чистоты кювет может сберечь время, впустую потраченное на попытки идентифицировать ложные полосы, обусловленные загрязнениями.

При выборе кювет или солевых окон важно учитывать границы прозрачности солей в ИК области, которые приведены в табл. 1.6 и показаны на рис. 1.16.

Определение толщины кювет. Определение основано на том, что в спектре пустой чистой кюветы с плоскопараллельными окнами наблюдаются регулярные максимумы и минимумы, обусловленные интерференцией (рис. 1.17). Расстояние между окнами t (мм) вычисляют по формуле

$$t = \frac{n}{2}\frac{10}{\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2},$$

где $\tilde{\nu}_1$, $\tilde{\nu}_2$ — волновые числа, см$^{-1}$; n — число максимумов между волновыми числами $\tilde{\nu}_1$ и $\tilde{\nu}_2$, нумерация которых начинается с нуля.

Таблица 1.6

Свойства некоторых оптических материалов, применяемых в ИК области спектра

Материал	Область прозрачности, мкм (см$^{-1}$)	Показатель преломления	Примечание
LiF	0,11 — 7,0 (90 910 — 1 429)	1,39	Чувствителен к кислотам
CaF_2	0,12 — 9,0 (83 333 — 1 111)	1,40	Чувствителен к солям NH_4^+
BaF_2	0,14 — 12,0 (71 430 — 833)	1,45	Нерастворим в воде
NaCl	0,20 — 16,0 (50 000 — 625)	1,52	Растворим в воде
KBr	0,21 — 25,0 (47 620 — 400)	1,53	Гигроскопичен, растворим в воде и спирте
Si	От 1,5 мкм (< 6 667)	3,40	Растворим в щелочи и HF; длинноволновая граница зависит от чистоты материала
ZnSe	0,5 — 20 (20 000 — 50)	2,42	Водостойкий
KRS-5, TlI, TlBr	0,55 — 35,0 (18 180 — 286)	2,38	Токсичный, мягкий, растворим в этиловом спирте и азотной кислоте
Полиэтилен	20,0 — 200,0 (500 — 50)	1,52	Мягкий, нерастворимый

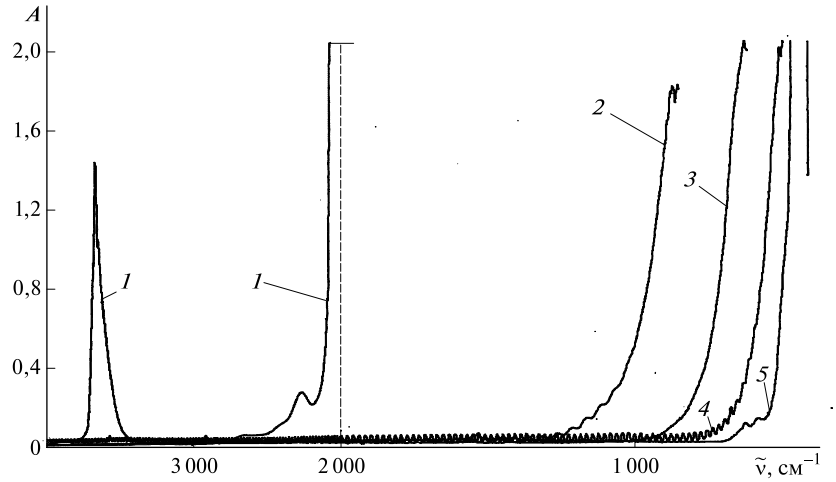


Рис. 1.16. Границы прозрачности некоторых оптических материалов, используемых в ИК спектроскопии:

1 — кварц; *2* — фторид кальция; *3* — фторид бария; *4* — хлорид натрия; *5* — селенид цинка

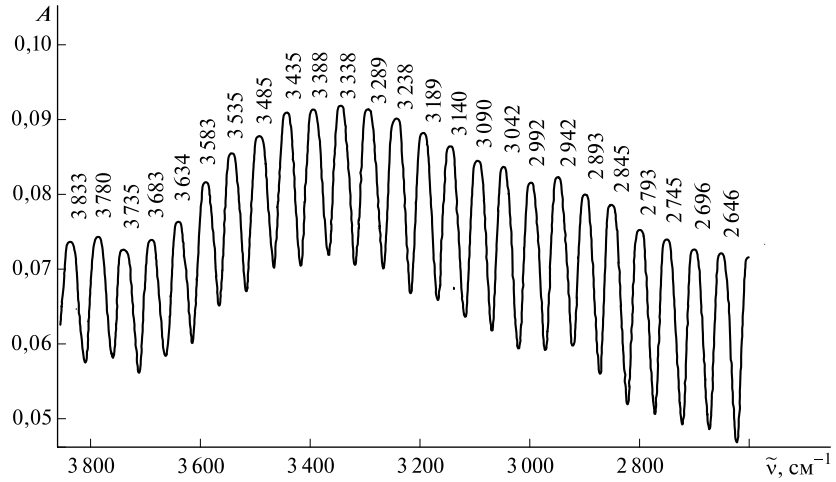


Рис. 1.17. Интерференционные полосы, возникающие при регистрации спектра пустой чистой кюветы толщиной 0,1 мм из фторида кальция с плоскопараллельными окнами

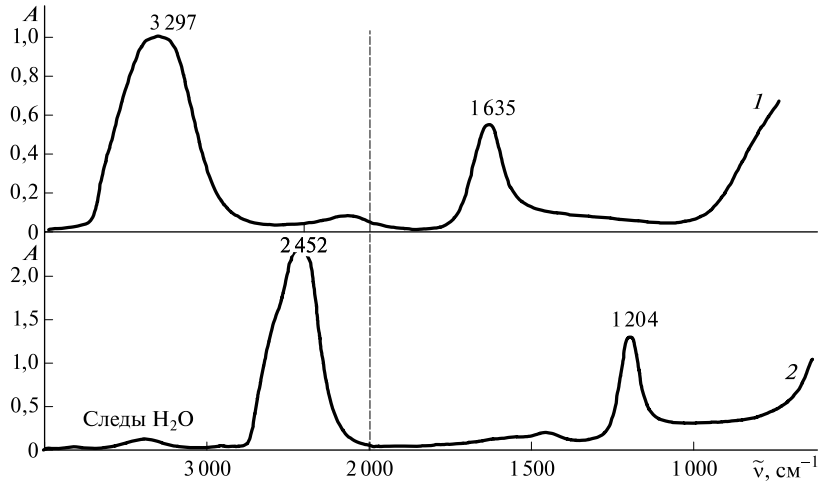


Рис. 1.18. ИК спектры оксидов протия (*1*) и дейтерия (*2*), полученные методом нарушенного полного внутреннего отражения

Водные растворы. Из-за очень сильного поглощения жидкой воды применение водных растворов в ИК спектроскопии ограничено. Использование жидкостных кювет толщиной от 5 до 20 мкм из таких водостойких материалов, как германий, кремний, селенид цинка, позволяет проводить исследования в области «отпечатков пальцев». На рис. 1.18 показаны области прозрачности для обычной и тяжелой воды. Применение спектрометров с преобразованием Фурье делает задачу исследования водных растворов почти рутинной.

Расплавы. Если твердое вещество имеет низкую температуру плавления и плавится без разложения, сублимации и других побочных процессов, можно расплавить несколько миллиграммов образца, заключенного между соляными окошками, затем сжать полученную жидкость до желаемой толщины слоя и дать вновь затвердеть. Инфракрасный спектр затвердевшего расплава записывают обычным образом. Методика расплавов пригодна для легкоплавких восков и других подобных материалов с температурой плавления менее 40—45 °С. Можно осторожно нагревать соляные окошки, между которыми находится расплавленная проба, либо металлические части оправы. Когда образец расплавится, всю кювету собирают и осторожно (солевые пластинки очень хрупкие!) затягивают винты оправы, пока пленка не достигнет желаемой толщины.

Методика расплавов оказывается вполне удовлетворительной для целей качественного анализа. При сопоставлении спектров расплавов нужно сравнивать спектры двух расплавов, но не спектры расплава и суспензии. В последнем случае могут наблюдаться различия

в результате ориентационных эффектов или полиморфных изменений, особенно в низкочастотной области. Это замечание носит общий характер.

При сопоставлении ИК спектров одного вещества, взятых из разных источников литературы, нужно учитывать метод подготовки пробы (суспензия, раствор, расплав и т. д.). Для количественных измерений методика расплавов имеет ограниченную ценность, так как толщина поглощающего слоя неизвестна.

Твердые вещества

Для приготовления образцов твердых веществ, которые нерастворимы в обычных растворителях, готовят суспензии в вазелиновом масле или бромиде калия. В обоих случаях цель состоит в создании максимально однородного распределения частиц в луче и в улучшении пропускания света взвешенными частицами в среде, имеющей близкий с образцом показатель преломления, что уменьшает рассеяние ИК излучения частицами пробы.

Суспензии в вазелиновом масле. Вазелиновое масло (смесь углеводородов до C_{25}) широко используют для приготовления суспензий. Его недостатком является собственное поглощение в области валентных (2 800 — 3 000 см$^{-1}$) и деформационных (1 350 — 1 500 см$^{-1}$) колебаний связей С—Н (рис. 1.19). Это затруднение можно преодолеть путем использования фторированного вазелинового масла, прозрач-

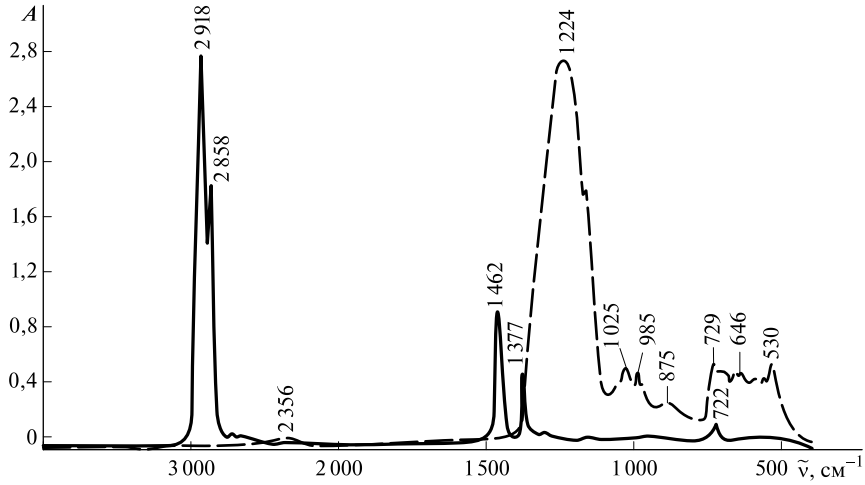


Рис. 1.19. ИК спектры вазелинового масла (сплошная линия) и фторированного вазелинового масла (пунктирная линия)

ного в указанных интервалах, но с интенсивным поглощением в области валентных колебаний связей C — F 1 100 — 1 350 см$^{-1}$. Иногда для приготовления суспензий используют гексахлорбутадиен.

Хорошая суспензия состоит из частиц, размер которых меньше длины волны ИК излучения. Суспензию обычно готовят следующим образом. На стеклянную пластинку помещают 1 — 3 мг твердого вещества, затем при помощи капельницы наносят каплю вазелинового масла и тонким упругим металлическим шпателем начинают энергично растирать вещество в течение 3 — 5 мин. При этом происходит разрушение агрегатов мелких частиц, из которых состоят кристаллические, гранулированные и порошкообразные вещества. Если для приготовления ряда неорганических образцов нужны ступка и пестик из агата, а иногда и из карбида бора, то большинство органических и некоторые неорганические вещества можно растирать на стеклянной пластинке, используя шпатель из нержавеющей стали. Некоторые вещества находятся в тонкоизмельченном состоянии, и нужно только однородно распределить частицы в масле.

Правильно приготовленная суспензия обычно полупрозрачна в видимом свете. При рассматривании суспензии, сжатой между солевыми окошками до желаемой толщины, не должно быть заметно трещин, зернистости, пузырьков воздуха или других неоднородностей пленки. Если неоднородности видны на глаз, то суспензия будет рассеивать коротковолновое излучение. При этом максимумы поглощения и пропускания окажутся искаженными, и ценность такого спектра будет невелика. О правильности приготовления суспензии можно судить по характеру наклона кривой спектра в области между 2 000 и 4 000 см$^{-1}$.

Влияние на спектр хорошего и плохого растирания показано на рис. 1.20. В случае недостаточно тщательного растирания образца спектр получается искаженным, с повышенным светорассеянием в коротковолновой области.

Другое искажение спектра, показанное на рис. 1.21, возникает из-за так называемого *эффекта Христиансена*, который вызван большими изменениями показателя преломления образца в окрестности полосы поглощения. Поскольку количество рассеянного излучения пропорционально квадрату разности показателей преломления образца и матрицы, образец хорошо пропускает по одну сторону полосы поглощения, там, где показатели преломления близки, и сильно рассеивает по другую сторону. В результате такое асимметричное поглощение напоминает скорее дифференциальную кривую, чем спектр поглощения. Эффект можно свести к минимуму, доведя размеры частиц до значения, меньшего, чем длина волны ИК излучения; например, при механическом размалывании в шаровой или вибромельнице. В процессе механического размалывания в некоторых веществах могут происходить полиморфные превращения, что будет сказываться на положении и интенсивностях полос.