

## ТЕМА 3. КОЛИВАЛЬНА СПЕКТРОСКОПІЯ. ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЯ, ФУР'Є-СПЕКТРОСКОПІЯ, СПЕКТРОСКОПІЯ КР

**Мета:** поглибити, розширити і закріпити знання з теорії коливальної спектроскопії, ІЧ-спектроскопії, Фур'є-спектроскопії, спектроскопії КР, навчитися розшифровувати ІЧ- та КР-спектри мінералів та органічних сполук, освоїти навички якісного аналізу сполук на практиці.

### План

1. Коливальна спектроскопія.
2. Інфрачервона спектроскопія.
3. Фур'є-спектроскопія.
4. Спектроскопія комбінаційного розсіювання.



**Основні терміни та поняття:** електромагнітне випромінювання, фотони, спектри, коливальна спектроскопія, ІЧ-спектроскопія, спектроскопія КР, Фур'є-спектроскопія, спектральні сигнали, спектральні діапазони, закон Ламберта-Бугера-Бера.

### 1. Коливальна спектроскопія



Електромагнітне випромінювання при взаємодії з речовиною може викликати в ньому процеси різноманітної фізичної природи. Загальний характер цих процесів залежить від енергії фотонів. Весь діапазон енергій електромагнітного випромінювання можна розділити на ділянки, що відповідають тому чи іншому фізичному процесу (табл. 2).

*Таблиця 2. Ділянки енергій електромагнітного випромінювання та відповідні методи аналізу*

Ділянка, метод	Характеристика енергій		Процес	Об'єкт
	$\lambda, \text{ м}$	Інші величини		
Радіочастотна (ЯМР, ЕПР)	$10^1 - 10^{-1}$	$\nu$ : 10 МГц – 1 ГГц	Зміна спінів ядер і електронів	Молекула
Мікрохвильова	$10^{-1} - 10^{-3}$	$1/\lambda$ : 0,1 – 10 $\text{см}^{-1}$ $\nu$ : 3-300 ГГц	Зміна обертальних станів	Молекула (гази)
Оптична, інфрачервона (ІЧ, КР)	$10^{-3} - 10^{-6}$	$1/\lambda$ : 10 – 13000 $\text{см}^{-1}$ $\nu$ : 300 ГГц-400 ТГц	Зміна коливальних станів	Молекула
Оптична, видима, УФ	$10^{-6} - 10^{-8}$	Видима: $\lambda=750\text{-}400 \text{ нм}$ $\nu$ : 400-750 ТГц УФ: $\lambda=400 - 200 \text{ нм}$ ; $\nu$ : 750ТГц-150 ПГц	Зміна станів валентних електронів	Молекула, Атом
Рентгенівська	$10^{-8} - 10^{-10}$	$\nu$ : 30 ПГц-300 ЭГц Е: 0,1 - 100 кэВ	Зміна станів внутрішніх електронів	Молекула, Атом
Гамма – випромінювання (ядерно – фізичні)	$10^{-10} - 10^{-13}$	$\nu$ : >30 ЭГц Е: 0,01 - 10 МэВ	Ядерні реакції	Молекула, Атом

Методи досліджень, які ґрунтуються на вивченні коливальних станів молекул чи інших складних частинок та переходів між цими станами, називаються *методами коливальної спектроскопії*. Коливальні переходи спостерігаються при дії на речовину електромагнітного випромінювання. Їх реєструють за допомогою спектральної апаратури і представляють у вигляді спектрів.

Коливальна спектроскопія є методом не деструктивного аналізу, вона молекулярно-специфічна, що дозволяє отримувати інформацію про функціональні групи в молекулі, їх типи, взаємодії та орієнтації; селективна по відношенню до ізомерів, завдяки ділянці «відбитків пальців».

Перевагою методів коливальної спектроскопії є те, що вони допускають дослідження практично будь-якої неорганічної або органічної речовини в будь-якому агрегатному стані (газ, рідина, розчин, кристали).

Переходам частинок між коливальними рівнями енергії в спектрах відповідають *спектральні сигнали*. Інтенсивність спектральних сигналів характеризують пропусканням ( $T$ ), яке виражене у відсотках. При якісному

описі спектрів інтенсивність сигналів може бути приведена у відносній шкалі, у відповідності з якою спектральні полоси поділяють на дуже сильні (д.с.), сильні (с.), середньої сили (срд.с.), слабкі (сл.), дуже слабкі (д.сл.). Крім інтенсивності, такий підхід дозволяє характеризувати ширину й контур спектральних сигналів. Для цього прийнято позначення широкий (ш.), складний (скл.) сигнали і т.д. Положення сигналів та їх максимумів у коливальних

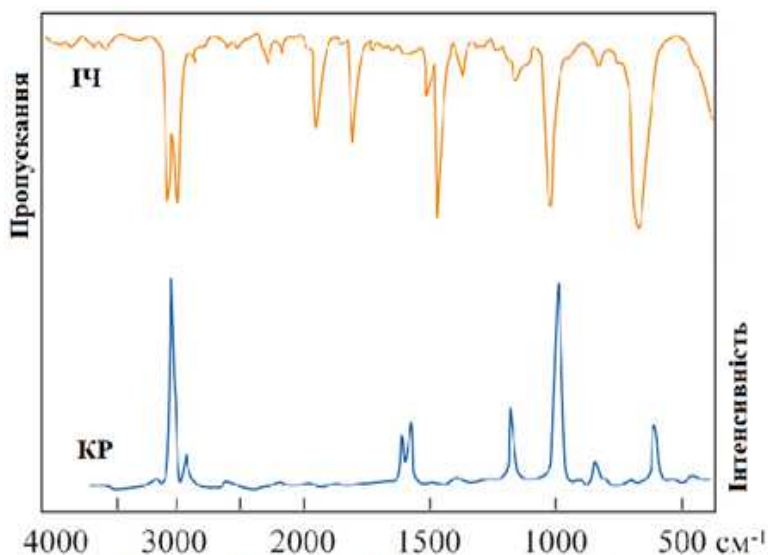


Рис. 6. Приклади ІЧ (зверху) і КР (знизу) спектрів бензену  $C_6H_6$

спектрах прийнято представляти *хвильовим числом* ( $\tilde{\nu}$ ,  $cm^{-1}$ ) або *частотою*. Класичними методами коливальної спектроскопії є інфрачервона спектроскопія (ІЧ-спектроскопія) і спектроскопія комбінаційного розсіювання (спектроскопія КР, СКР).

Методи ІЧ- і КР-спектроскопії відрізняються за способом генерації сигналу. *ІЧ-спектри отримують у режимі поглинання, спектроскопія КР заснована на розсіюванні випромінювання.*

Спектри КР виникають у результаті взаємодії речовини з монохроматичним випромінюванням УФ чи видимого діапазонів. Повернення частинок з нестійкого збудженого стану в основний стан може відбуватися як на нульовий коливальний рівень (Релеївське розсіювання), так і на коливальні підрівні основного електронного рівня (комбінаційне розсіювання). Різниця частот збуджувального і розсіяного випромінювання відповідає коливальним частотам даної молекули (речовини).

ІЧ-спектри виникають при безпосередньому впливові ІЧ-випромінювання на речовину. Їх виникнення пов'язано з переходами молекул між коливальними рівнями енергії основного електронного стану. Спектральні сигнали з'являються в результаті безпосереднього поглинання сполукою ІЧ-випромінювання, відповідного коливальним частотам молекул.

Принципова відмінність між ІЧ- і КР-спектроскопією:

А) Обов'язковою умовою безпосереднього поглинання сполукою ІЧ випромінювання є зміна постійного дипольного моменту молекул у процесі коливального переходу.

Б) Щоб коливання в спектроскопії КР були активними, повинна змінюватися поляризація при молекулярних коливаннях.

В) Інтенсивність смуг в ІЧ-спектрах тим більша, чим більша полярність відповідних зв'язків, інтенсивність в КР спектрах тим більша, чим менш полярний відповідний зв'язок і чим вища її поляризація.

Через різницю в природі процесів, які призводять до виникнення ІЧ- та КР-спектрів, одні й ті ж коливальні переходи проявляються в них з різною інтенсивністю. У крайніх випадках, в ІЧ-спектрах проявляються коливальні переходи, неактивні в спектрах КР, і навпаки. Для симетричних молекул в ІЧ-спектрах активними є асиметричні коливання, в спектрах КР – симетричні. У міру зниження симетрії молекул багато коливальних переходів достатньо інтенсивно проявляються в тому та іншому спектрах. Отже, ІЧ- та КР-спектри доповнюють один одного.

Спектральні діапазони в ІЧ- та КР-спектроскопії поділяють на 4 ділянки:

<i>Ділянка</i>	<i>Довжина хвилі мкм</i>	<i>Хвильове число, см<sup>-1</sup></i>
Видима	0,4-0,8	25 000-12 500
Ближня ІЧ	0,8-2,5	12 500-4000
Середня ІЧ	2,5-25	4000-400
Дальня ІЧ	25-100	400-10

За нижньою межею кількісного визначення методи ІЧ- та КР-спектроскопії в звичайному апаратурному оформленні поступаються деяким іншим ФМД, але використання новітніх Фур'є-спектрометрів дозволяє підвищити концентраційну чутливість у багато разів.

## **2. Інфрачервона спектроскопія**

Інфрачервона спектроскопія (ІЧ-спектроскопія, infrared spectroscopy) – розділ молекулярної оптичної спектроскопії, що вивчає спектри поглинання та віддзеркалення електромагнітного випромінювання в ІЧ ділянці (діапазон довжин хвиль  $10^{-6}$ - $10^{-3}$  м). У координатах інтенсивність поглиненого випромінювання – довжина хвилі (хвильове число), інфрачервоний спектр представляє собою складну криву з великим числом максимумів і мінімумів.

### Інфрачервоний спектр

В ІЧ-спектрах орг. сполук (рис. 7) можна виділити три основні ділянки:

1. 4000-2500  $\text{cm}^{-1}$ . Ділянка валентних коливань простих зв'язків Х-Н: О-Н, N-Н, С-Н, S-Н.

2. 2500-1500  $\text{cm}^{-1}$ . Ділянка валентних коливань кратних зв'язків Х=У, Х $\equiv$ У: С=С, С=О, С=N, С $\equiv$ С, С $\equiv$ N.

3. 1500-500  $\text{cm}^{-1}$ . Ділянка валентних коливань простих Х-У: С-С, С-N, С-О і деформаційних коливань простих зв'язків Х-Н: С-Н, О-Н, N-Н. Ця ділянка також називається "ділянкою відбитків пальців", оскільки положення та інтенсивність смуг поглинання в цьому діапазоні суто індивідуальні для кожної конкретної орг. сполуки. Тільки за умови повного збігу частот та інтенсивності ліній у цій ділянці ІЧ-спектра можна говорити про ідентичність порівнюваних об'єктів.

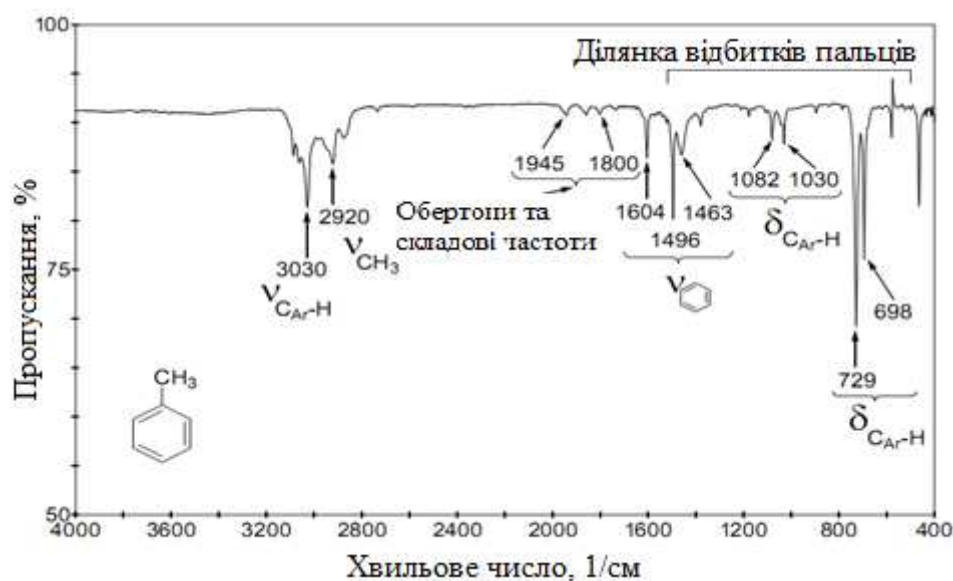


Рис. 7. ІЧ-спектр толуолу.

При інтерпретації ІЧ-спектрів найбільш інформативними є ділянки 2500-1500  $\text{cm}^{-1}$  і 4000-2500  $\text{cm}^{-1}$ . Аналіз першої із них дозволяє визначити в структурі сполуки неграничні фрагменти: С=С, С $\equiv$ С, С=О, С=N, С $\equiv$ N, ароматичні та гетероароматичні ядра. Смуги поглинання в ділянці 4000-2500  $\text{cm}^{-1}$  дозволяють однозначно ідентифікувати такі функціональні групи як, О-Н, N-Н, S-Н, а також різні типи зв'язків «вуглець-водень»: С $_{\text{sp}^3}$ -Н, С $_{\text{sp}^2}$ -Н, С $_{\text{sp}}$ -Н, (О=)С-Н (альдегід). Тому рекомендується починати розгляд ІЧ-спектрів саме з цих двох ділянок. При виявленні в них характеристичних смуг валентних коливань певних типів зв'язків рекомендується додатково знайти смуги відповідних деформаційних коливань в ділянці 1500-500  $\text{cm}^{-1}$ , наприклад, у разі зв'язків О-Н, N-Н, С-Н.

Походження поглинання в ділянці основних смуг. Як показує назва, більшість смуг поглинання в цій ділянці є результатом квантованого поглинання енергії при основних коливаннях даної молекули. На рис. 8 показано ділянки поглинання для різних типів основних коливань (включають елементи С, Н, N і О).

Спектральні дані записуються як залежність коефіцієнта поглинання від довжини хвилі, тобто виражаються за допомогою двох змінних величин - фактора інтенсивності і фактора довжини хвилі.



Рис. 8. Ділянка основних коливань в ІЧ-спектрі:  $\nu$  – валентні,  $\delta$  – деформаційні (площинні),  $\gamma$  – деформаційні (позаплощинні) коливання;  $X$  і  $Y$  позначають  $C$  і  $N$  (або  $O$ ) відповідно. Ділянки поглинання найбільш важливих коливань показано жирними лініями. Тонкі лінії вказують ділянки, де поглинання, що відповідає даному коливанню, трапляється рідко.

Фактор інтенсивності може бути виражений так:  $I/I_0$  – пропускання, частка пропущеного випромінювання;  $I/I_0 \cdot 100$  – пропускання, %;  $[I_0 - I/I_0] \cdot 100$  – поглинання, %;  $D = \lg I_0/I$  – оптична щільність. При зазначених способах вираження фактору інтенсивності, товщина шару та концентрація можуть бути виміряні в будь-яких одиницях: товщина – в мм, см; концентрація – у вагових і об'ємних відсотках, у г/л, мг/л, г/мл, мг/мл, моль/л і т.д. В ІЧ-ділянці спектра запис проводиться зазвичай у відсотках пропускання або поглинання.

#### Якісний і кількісний аналіз за ІЧ-спектрами

Для проведення як якісного, так і кількісного аналізу за ІЧ-спектрами необхідно мати спектри чистих компонентів. При порівнянні спектру зі спектром речовини, присутність якого передбачається, знаходять у спектрі суміші всі смуги поглинання еталонної речовини. Сьогодні є атласи й автоматизовані картотеки спектрів, за допомогою яких можна ідентифікувати будь-яку сполуку, якщо вона була раніше відома і для неї отримано коливальний спектр. У разі ІЧ-спектрів, так само як і у випадку ультрафіолетових (УФ) і видимих спектрів поглинання, співвідношення між пропусканням світла системою і концентрацією поглинаючих речовин виражається законом Ламберта-Бугера-Бера:  $D = \lg I_0/I = \epsilon \cdot c \cdot d$  (6)

де  $D$  – оптична щільність;  $I_0$  – інтенсивність падаючого світла;  $I$  – інтенсивність пройденого світла;  $c$  – молярна концентрація;  $d$  – товщина поглинаючого шару;  $\epsilon$  – молярний коефіцієнт поглинання для даного хвильового числа і температури.

Якщо закон Бугера-Ламберта-Бера виконується, що буває далеко не завжди, то при фіксованій товщині шару оптична щільність лінійно залежить від концентрації речовини, що і дозволяє легко проводити кількісний аналіз.

#### Прилади для інфрачервоної спектроскопії

За принципом отримання спектру прилади для ІЧ-ділянки можна розділити на дві основні групи: *диспергуючі* і *не диспергуючі*.

Як диспергуючий пристрій використовують призми з матеріалу з відповідного ІЧ-діапазону дисперсією та дифракційні решітки. Зазвичай для середньої ІЧ-ділянки (400-5000 см<sup>-1</sup>) застосовують призми з монокристалів KBr, NaCl і LiF. Зараз призми знаходять незначне застосування і практично витіснені дифракційними решітками, що створює переваги для енергії випромінювання і дає високу якість. Незважаючи на високу якість цих приладів, вони все частіше замінюються на Фур'є-спектрометри, які відносяться до групи недиспергуючих приладів.

Основні частини класичного спектрофотометра – джерело безперервного теплового випромінювання, монохроматор, неселективний приймач випромінювання. Кювета із речовиною (у будь-якому агрегатному стані) поміщається перед входною (іноді – за вихідною) щілиною. Як диспергуючий пристрій монохроматора застосовують призми з різних матеріалів (LiF, NaCl, KCl, CsF і ін.) і дифракційних ґраток. Послідовне виведення випромінювання різних довжин хвиль на вихідну щілину і приймач випромінювання здійснюється скануванням повороту призми або ґраток. Джерела випромінювання – розжарювані електричним струмом стержні із різних матеріалів. Приймачі: чутливі термопари, металеві та напівпровідникові термоопори (болметри) і газові термоперетворювачі. Вихідний сигнал має вигляд звичайної спектральної кривої.

*Переваги* приладів класичної схеми: простота конструкції, відносна дешевизна. *Недоліки*: неможливість реєстрації слабких сигналів через мале відношення сигнал:шум, що сильно ускладнює роботу в далекій ІЧ-ділянці; порівняно невисока роздільна здатність (до 0,1 см<sup>-1</sup>), тривала (протягом декількох хвилин) реєстрація спектрів.

#### Застосування ІЧ-спектроскопії

1. Дослідження будови – встановлення функціональних груп.
2. Встановлення ідентичності, наприклад, досліджуваної речовини з відомим зразком, які повинні мати тотожні спектри.
3. Визначення чистоти: наявність "сторонніх" піків свідчить про домішки.
4. Кількісний аналіз: інтенсивність поглинання в певних частинах спектру пропорційна концентрації речовини.
5. Вивчення внутрішніх і міжмолекулярних взаємодій.

### **3. Фур'є-спектроскопія**

Термін "ІЧ-Фур'є-спектроскопія" (Fourier-transformed spectroscopy) виник з появою нового покоління приладів, в основі оптичної схеми яких використовуються різного типу інтерферометри. ІЧ-Фур'є-спектроскопія являє

собою один із варіантів методу ІЧ-спектроскопії і по суті не є окремим спектральним методом. Спектри речовин, отримані на ІЧ-Фур'є-спектрометрах, не відрізняються від спектрів, отриманих на диспергуючих ІЧ-спектрометрах.

У Фур'є-спектрометрах відсутні вхідна і вихідна щілини, а основний елемент – *інтерферометр*. Потік випромінювання від джерела ділиться на два промені, які проходять через зразок і інтерферують. Різниця ходу променів варіюється рухомим дзеркалом, що відбиває один з пучків. Для отримання спектру в звичайній формі проводиться відповідне Фур'є-перетворення за допомогою вбудованої ЕОМ.

Спектри за допомогою Фур'є спектрометрів отримують у два етапи. Спочатку реєструється інтерферограма тобто вихідний світловий потік залежно від різниці ходу розділеної на когерентні пучки вхідної хвилі від джерела. Потім шляхом зворотного перетворення Фур'є (за різницею ходу) обчислюється спектр. Друга частина вимагає великого обсягу обчислень, тому метод отримав широке поширення тільки з появою сучасних комп'ютерів. Однак складність отримання спектрів за допомогою Фур'є спектрометрів значно переважає над іншими спектральними приладами:

1) можливість реєстрації одночасно всього спектру;

2) завдяки тому, що в інтерферометрі вхідний отвір має більші розміри, ніж щілина спектральних приладів з диспергуючим елементом такого ж розрешення, то Фур'є спектрометри в порівнянні з ними мають переваги у світлосилі. Це дозволяє: а) зменшити час реєстрації спектрів (за секунди і доли секунд); б) зменшити відношення «сигнал – шум», в) підвищити роздільну здатність (до  $0,001 \text{ cm}^{-1}$ ); г) зменшити габарити приладу;

3) Фур'є-спектрометри мають переваги також у точності відліку довжини хвилі. У дифракційних приладах довжину хвилі можна визначити тільки побічно, а в Фур'є спектрометрах вона визначається безпосередньо.

*Недоліки:* складність виготовлення та висока вартість.

#### **4. Спектроскопія комбінаційного розсіювання**

*Спектроскопія комбінаційного розсіювання (спектроскопія КР, СКР, Раман-спектроскопія, раманівська спектроскопія, Raman spectroscopy)* – це неруйнівний метод аналізу, який дозволяє визначити сукупність частот нормальних коливань молекули.

Спектри КР світла дозволяють проводити якісний і кількісний аналізи речовини, ідентифікувати хімічні сполуки, виявляти їх у сумішах тощо. *Молекулярні спектри* є однозначною характеристикою молекули і визначаються властивостями самої молекули та атомів, що входять до молекули. Іноді спектроскопія КР – єдине джерело інформації про заборонені переходи в молекулах, яке дозволяє розрізнити просторові (цис- і транс) ізомери молекул. *Обертальні спектри* КР світла дозволяють визначити довжину зв'язків і валентні кути в молекулах.

Методи КР- та ІЧ-спектроскопії доповнюють, а не повторюють один одного, оскільки визначаються різними правилами відбору переходів, хоч

коливальні стани є такими ж. Коливання, які сильно проявляються в ІЧ-спектрі (сильні диполі) зазвичай слабо проявляються в Раман-спектрі. У той же час, неполярні функціональні групи, що дають дуже інтенсивні раманівські смуги, як правило, дають слабкі ІЧ-сигнали. Наприклад, коливання гідроксильних, карбонільних груп або аміногруп дуже сильно проявляються в ІЧ-спектрі й дуже слабо – в Раман-спектрі. Однак подвійні та потрійні «вуглець-вуглець»-зв'язки і симетричні коливання ароматичних груп дуже сильні в Раман-спектрі. Тому СКР використовується і в поєднанні з ІЧ-Фур'є-спектроскопією для отримання найбільш повного уявлення про природу зразка.

#### Переваги спектрів КР:

– вимірювання виконується у видимій ділянці, що вимагає використання більш простої вимірювальної апаратури;

– простота пробопідготовки: товщина зразка не має значення, зовнішня атмосфера має невеликий вплив, тому не потрібно вакуумування або сушіння кюветного відділення для зразків; немає необхідності розчиняти тверді тіла, пресувати таблетки або іншим чином змінювати фізичну або хімічну структуру зразка; скло, вода, і пластикова упаковка самі по собі мають дуже слабкі раманівські спектри, тому зразки можна аналізувати прямо в скляній пляшці чи пластиковому пакеті, не відкриваючи упаковку і без ризику забруднення;

– отримання великого обсягу інформації;

– ці спектри є більш стабільними та активними при тих частотах, на яких ІЧ-спектр не виявляється (і навпаки);

– СКР працює в широкому діапазоні (від УФ – до ближньої ІЧ-ділянки), дозволяючи вибрати найбільш зручний діапазон для даного зразка та отримувати найкращі результати;

– експериментальні можливості методу СКР не залежать від діапазону частот досліджуваної смуги, в той час як в ІЧ-спектрах розрізнення спектральних ліній значно знижується зі зниженням частоти;

– Раман-спектрометри мають просторову роздільну здатність, краще 1 мкм, працюють з волоконною оптикою, дозволяючи отримувати інформацію про коливальні стани в діапазоні довжин хвиль від 2 до 100 мкм. Отримання таких результатів з використанням власних частот є майже нерозв'язним завданням, але Раман робить це легко;

– Раман-спектри ідеально підходять для пошуку по бібліотеках, завдяки великій спектральній інформації, наявності ділянки «відбитків пальців» для кожного компонента і простоті алгоритмів пошуку.

#### Недоліки спектроскопії КР:

Низька інтенсивність ліній, яка залежить від частоти збуджувального випромінювання; не може працювати з металами та сплавами; наявність суцільного фону, зумовленого розсіюванням на неоднорідностях середовища і можливістю флуоресценції досліджуваної речовини.

Ці труднощі зводяться до мінімуму шляхом вибору прийнятної лінії газового лазера. Завдяки використанню як джерела світла лазера значно



розширюється коло досліджуваних об'єктів і різко скорочуються вимоги до кількості досліджуваної речовини.

#### Галузі застосування спектроскопії раманівського розсіювання:

1. У хімії – ідентифікація хімічних речовин.
2. У біології та медицині – вивчення будови білків, поліпептидів, ліпідів, олігосахаридів. Клінічні дослідження біотканин організмів.
3. Аналіз харчових продуктів та медичних препаратів, без розкривання прозорої полімерної упаковки (такі упаковки мають слабкий спектр КР).
4. У техніці – аналіз композиційних і керамічних матеріалів, штучних діамантів тощо.

#### Особливості методу

У СКР зразок опромінюється монохроматичним світлом (джерелом зазвичай є лазер, рис. 9). Більша частина розсіяного зразком випромінювання буде мати ту ж частоту, що й падаюче – процес відомий як *Релеївське розсіювання* (розсіювання світла тілами, з розмірами, меншими за довжину хвилі). Тим не менш, деяка кількість випромінювання, розсіяного зразком, приблизно один фотон з мільйона (0,0001%) – матиме частоту, зміщену по відношенню до частоти вихідного випромінювання лазера.

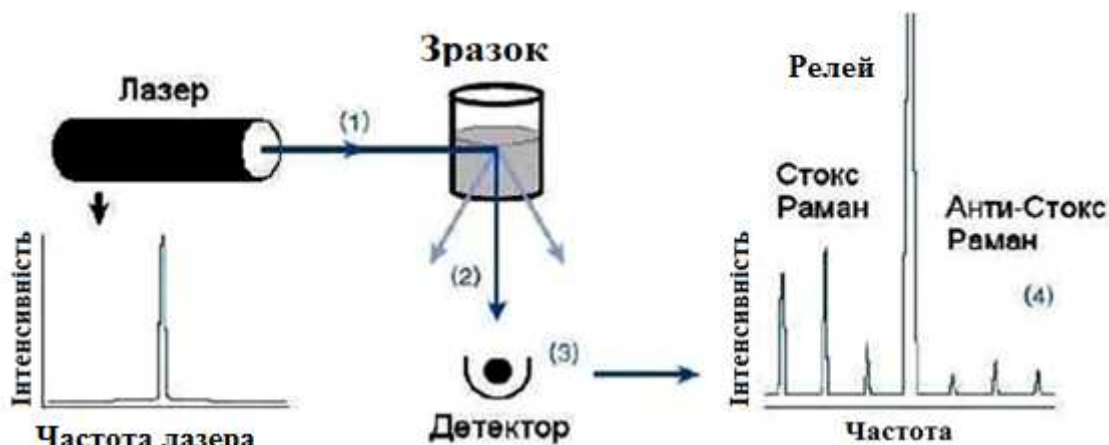


Рис. 9. Діаграма енергетичних станів

- (1) Лазерний промінь збуджує зразок.
- (2) Цей промінь розсіюється у всіх напрямках.
- (3) Частково світло потрапляє на детектор, який реєструє Раман-спектр.
- (4) На спектрі представлено світло на початковій частоті лазера (або Релеївське) і спектральні особливості, характерні для кожного унікального зразка.

*Сpektри КР* – це спектри розсіювання. Вони проявляються при електронній поляризації молекул, яка викликана УФ або видимим світлом (100-800 нм). При цьому випромінювання (УФ чи вид.), що поляризує, не повинно поглинатися досліджуваною речовиною і має бути монохроматичним (лазер). Сpektри КР здебільшого представляють в координатах  $I-\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) чи  $I-\lambda$  (мкм). У практиці спектроскопії комбінаційного розсіювання використовують стоксові лінії.

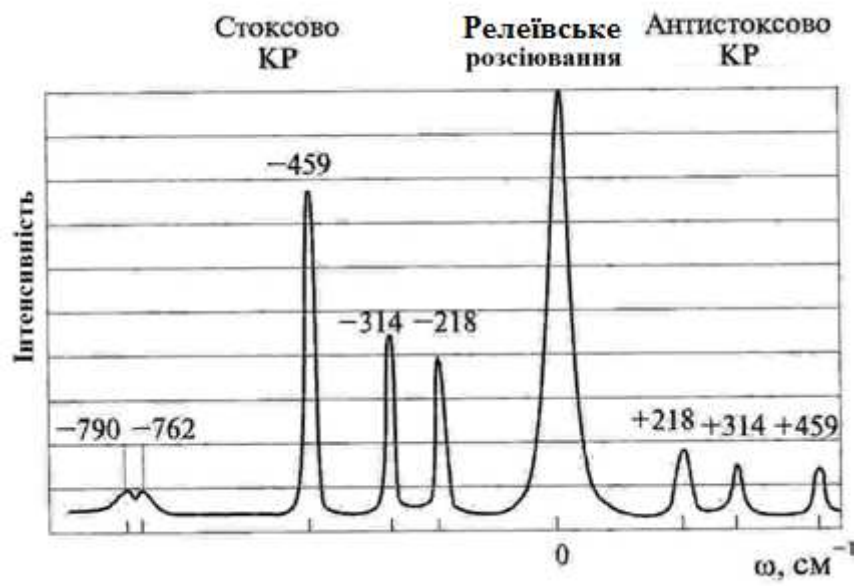


Рис. 10. Ілюстрації спектроскопії КР