

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО КУРСУ
«СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ И ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ ХИМИИ»**

Лабораторная работа №4

Изучение атомной структуры материалов методом
инфракрасной спектроскопии

Цель работы: знакомство с методом инфракрасной спектроскопии, получение спектров пропускания с помощью инфракрасного спектрометра SPECORD 75IR.

Приборы и материалы: инфракрасный спектрометр SPECORD 75IR, образцы для получения спектров, таблица линий поглощения в инфракрасной области спектра, миллиметровка.

Теоретическое введение

Основы метода инфракрасной спектроскопии

Инфракрасная спектроскопия (ИКС), раздел оптической спектроскопии, включающий получение, исследование и применение спектров испускания, поглощения и отражения в инфракрасной (ИК) области спектра. Инфракрасная спектроскопия занимается главным образом изучением молекулярных спектров веществ, так как в инфракрасной области расположено большинство колебательных и вращательных спектров молекул.

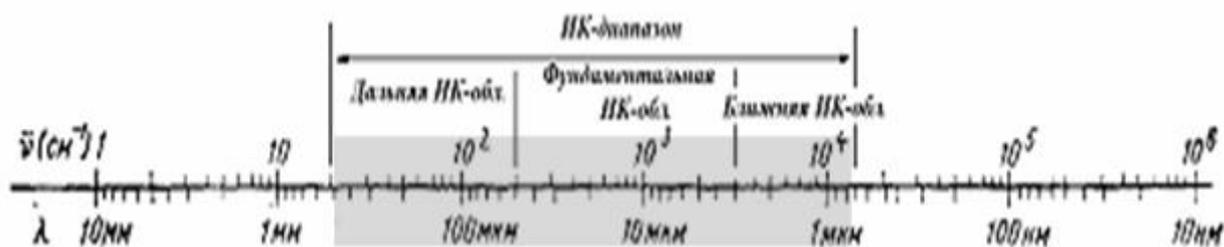


Рис.1. Инфракрасная область.

Инфракрасное излучение – электромагнитное излучение, занимающее спектральную область между красным концом видимого излучения (с длиной волны $\lambda \approx 0,74$ мкм) и коротковолновым радиоизлучением ($\lambda \sim 1-2$ мм) (рис.1). Инфракрасную область спектра обычно условно разделяют на ближнюю (0,74 – 2,5 мкм), среднюю (2,5 – 50 мкм) и далекую (50 – 2000 мкм). При прохождении ИК-излучения через вещество происходит его поглощение на частотах, совпадающих с некоторыми колебательными и вращательными частотами молекул или с частотами колебаний кристаллической решетки. В результате интенсивность ИК-излучения на этих частотах падает – образуются полосы поглощения (рис.2). Это

поглощение носит селективный характер и происходит, как уже говорилось ранее, на тех частотах, которые совпадают с некоторыми собственными частотами колебаний атомов в молекулах вещества и с частотами вращения молекул как целого, а в случае кристаллического вещества — с частотами колебаний кристаллической решётки.

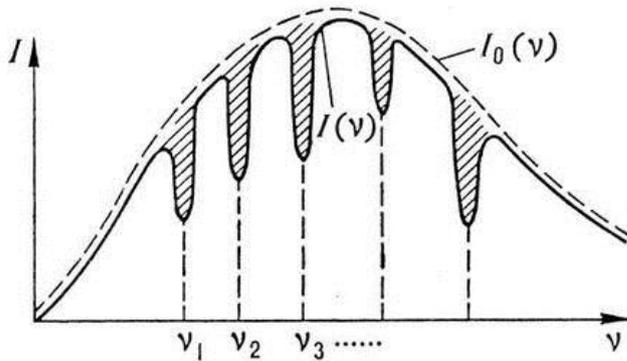


Рис.2. Зависимость интенсивности падающего $I_0(\nu)$ и прошедшего через вещество $I(\nu)$ излучения. $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots$ — собственные частоты вещества; заштрихованные области - полосы поглощения.

Количественная связь между интенсивностью I прошедшего через вещество излучения, интенсивностью I_0 падающего излучения и величинами, характеризующими поглощающее вещество, дается Бугера – Ламберта – Бера законом, который определяет постепенное ослабление

параллельного монохроматического (одноцветного) пучка света при распространении его в поглощающем веществе. Если мощность пучка, вошедшего в слой вещества толщиной (ℓ), равна (I_0), то, согласно этому закону, мощность пучка при выходе из слоя: $I(\ell) = I_0 \cdot e^{-\chi \cdot \ell}$, где χ — удельный показатель поглощения света, рассчитанный на единицу концентрации с вещества, определяющего поглощение; χ зависит от природы и состояния вещества и от длины волны проходящего излучения. На практике обычно инфракрасный спектр поглощения представляют графически в виде зависимости от частоты ν (или длины волны λ) ряда величин, характеризующих поглощающее вещество: коэффициента пропускания $T(\nu) = I(\nu)/I_0(\nu)$; коэффициента поглощения $A(\nu) = [I_0(\nu) - I(\nu)]/I_0(\nu) = 1 - T(\nu)$; оптической плотности $D(\nu) = \ln[1/T(\nu)] = \chi(\nu) \cdot c \cdot \ell$, где $\chi(\nu)$ — показатель поглощения, c — концентрация поглощающего вещества, ℓ — толщина поглощающего слоя вещества. Поскольку оптическая плотность $D(\nu)$

пропорциональна $\chi(\nu)$ и c , то она обычно применяется для количественного анализа по спектрам поглощения.

Основные характеристики спектра ИК поглощения - число полос поглощения в спектре, их положение, определяемое частотой ν (или длиной волны λ), ширина и форма полос, величина поглощения — определяются природой (структурой и химическим составом) поглощающего вещества, а также зависят от агрегатного состояния вещества, температуры, давления и др.

Инфракрасный спектр (как и спектр видимого излучения) может быть линейчатым (излучение возбужденных атомов или ионов, т.е. атомные спектры), непрерывным (спектры излучения нагретых твердых и жидких тел) и полосатым (излучение возбужденных молекул, т.е. молекулярные спектры).

Метод ИКС, включает в себя получение, исследование и применение спектров испускания, поглощения и отражения в инфракрасной области спектра. Но наиболее широкое распространение получило исследование инфракрасных спектров поглощения, которые возникают в результате поглощения инфракрасного излучения при прохождении его через вещество.

Инфракрасный спектр поглощения — вероятно, уникальное в своем роде физическое свойство вещества. Не существует двух соединений, с различающимися структурами, но одинаковыми инфракрасными (ИК) спектрами. В некоторых случаях различия в спектрах могут быть практически не заметны, но они всегда есть. В большинстве случаев ИК-спектр является „отпечатком пальцев" молекулы, который легко отличим от спектров других молекул.

Известно, что положение пиков поглощения характерно для отдельных групп атомов, а его интенсивность прямо пропорциональна их концентрации в веществе. Отсюда следует, что измерение интенсивности поглощения может дать информацию о количестве данного компонента в составе образца.

По своим возможностям метод почти универсален. Образцы могут быть жидкими, твердыми или газообразными. Они могут быть органическими или

неорганическими, хотя неорганические вещества иногда не дают хорошо выраженных спектров. В обычных условиях для ИК-излучения прозрачны только одноатомные газы и неполярные молекулы (Ne, He, H₂). Кроме этого ИКС имеет ряд преимуществ перед спектроскопией в видимой и ультрафиолетовой областях, так как позволяет проследить изменение всех основных типов связей в молекулах исследуемых веществ.

Инфракрасный спектр позволяет нам определять структуру молекул, их химический состав, моменты инерции молекул, величины сил, действующих между атомами в молекуле, расстояние между молекулами, выявлять наличие посторонних примесей (например: анионов электролита). При использовании ИК-спектроскопии для определения качественного и количественного состава природных смесей не происходит разрушение веществ, что позволяет применять их для последующих исследований.

Инфракрасные спектры могут быть получены с помощью специальных приборов – спектрофотометров.

Метод ИК-спектроскопии обычно не очень чувствителен к примесям, если они не превышают 1 %. Это, конечно, может быть как благом, так и бедствием, все зависит от точки зрения и решаемой проблемы. Подобным же образом может огорчить и тот факт, что положения характеристических полос поглощения для многих групп различны при переходе от одной молекулы к другой, но это подтверждает индивидуальность спектра поглощения и дает больше для понимания структуры молекулы, чем, если бы полосы были неизменны.

Спектроскопия в ИК-области встречается с рядом специфических трудностей. В силу того, что излучение невидимо, юстировку оптических деталей нельзя проводить визуально. Энергия, с которой приходится иметь дело, крайне мала и уменьшается с увеличением длины волны.

Из-за низкой энергии сигнал приемника ненамного выше уровня шума, возникающего в результате хаотического теплового движения электронов в

контуре приемника. Более того, поскольку все части спектрометра теплые (по сравнению с абсолютным нулем), они излучают энергию в ИК-области и на детектор попадает значительное количество паразитной энергии, которая должна быть отделена от полезного сигнала. Кто-то сказал, что ИК-спектрометрию грубо можно сравнить с фотографированием эмиссионного спектра на раскаленном добела спектрографе.

Положительной особенностью метода инфракрасной спектроскопии является то, что полосы поглощения одного и того же вида колебаний атомной группы различных веществ располагаются в определенном диапазоне ИК-спектра: например, 3720-3550 см^{-1} - диапазон валентных колебаний групп -ОН; 3050-2850 см^{-1} - групп -СН, -СН₂, -СН₃ органических веществ.

Число характеристических полос поглощения атомных групп, их интенсивность и положение максимумов, наблюдаемых на ИК-спектрах, дают представление о строении индивидуального соединения или о компонентном составе сложных веществ. Интенсивность полосы поглощения определяется величиной, численно равной энергии, которую поглощают атомные или функциональные группы образца при прохождении через них инфракрасных лучей. Важным диагностическим показателем полос поглощения является величина пропускания. Данный показатель и концентрация вещества в изучаемом объекте связаны обратно пропорциональной зависимостью, что используется для количественных определений содержания отдельных компонентов .

Получение ИК спектров с помощью спектрофотометра SPECORD 75IR

Спектрофотометр SPECORD 75 IR (рис.3) автоматически регистрирует инфракрасные спектры пропускания исследуемых проб в диапазоне волновых чисел 4000...400 см^{-1} . Так как в этом спектральном диапазоне лежат полосы поглощения почти всех функциональных групп органических

молекул, на основании полученных спектров возможны как идентификация, так и проверка чистоты и анализ структуры веществ.



Рис.3. Общий вид спектрофотометра SPECORD 75IR.

➤ *Принцип измерения*

Процентные коэффициенты пропускания проб определяются двулучевым способом по принципу оптического дифференцирования. Зеркальный модулятор с вращающимся секторным диском попеременно направляет оба исходящих из общего источника пучка лучей, после их прохождения через исследуемую и эталонную пробы, во входную щель монохроматора. Выделенный компонент модулированного таким образом излучения падает затем на приемный термоэлемент, на который проецируется выходная щель монохроматора. Приемник излучения дает, следовательно, пропорциональные интенсивностям монохроматических компонентов, прошедших через обе пробы пучков, чередующиеся сигналы.

Когда интенсивности этих компонентов равны между собой, общий электрический сигнал будет постоянен. В момент нарушения равенства интенсивностей вследствие разных поглощающих свойств обеих проб, однако, на выходе приемника возникнет переменное напряжение. Оно управляет после соответствующего усиления, фазочувствительного выпрямления и дальнейшего преобразования серводвигателем так называемой измерительной диафрагмы, которая регулирует сечение пучка

сравнения. Следящая система регулирования изменяет интенсивность этого проходящего через эталонную пробу пучка лучей настолько, чтобы она снова равнялась интенсивности пучка измерения. При изменении волнового числа выделяемого монохроматического компонента излучения, отверстие измерительной диафрагмы описывает искомый спектр пропускания.

➤ *Принцип действия*

Принцип действия прибора SPECORD 75 IR вытекает из изображенных схем (рис.4а и 4б) его оптической системы и блок-схемы его важнейших оптических, механических и электронных узлов, оптическая связь между которыми обозначена тройными линиями, механическая - двойными, а электрическая - простыми.

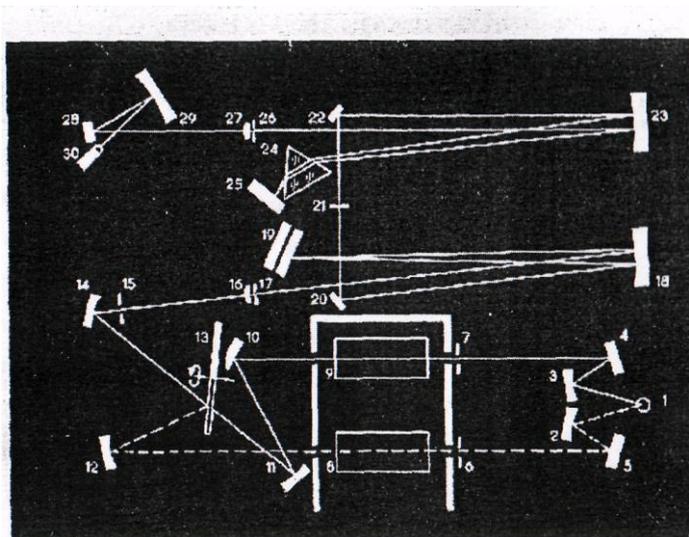


Рис.4а. Оптическая схема.

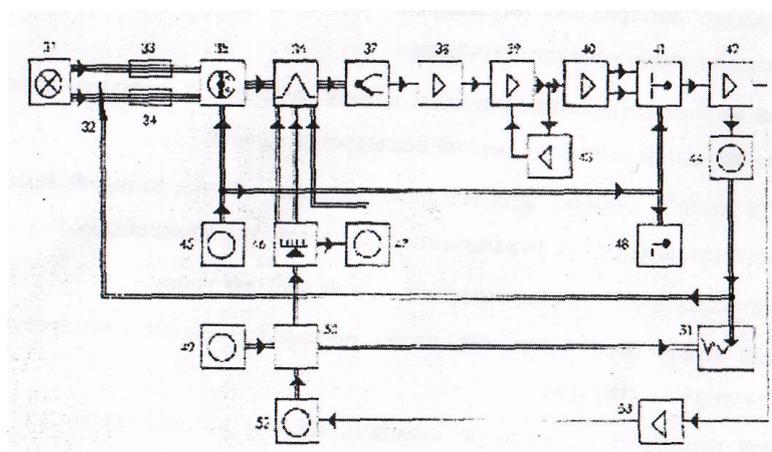


Рис.4б. Блок-схема оптических, механических, электронных узлов.

Исходящие из источника (I, 31) пучки измерения и сравнения проходят соответственно через исследуемую (8, 33) и эталонную (9, 34) пробы в кюветном отсеке прибора. Затем оба пучка опять сходятся у зеркального модулятора (13, 35) попеременно направляющего их с частотой чередования 12,5 Гц во входную щель (17) монохроматора (36). Обеспечивающий их чередование секторный диск на валу двигателя (45) дополнительно имеет два узких черных сектора, которые дают - перекрывая периодически ход лучей полностью - промежуточные темповые импульсы. С частотой повторения 25 Гц для автоматического регулирования усиления в зависимости от энергии излучения.

Приемный термоэлемент (30, 37) превращает выделенный монохроматором компонент модулированного излучения в электрические сигналы, поступающие последовательно на предусилитель (38) и главный усилитель 1 (39). На работу последнего может влиять выпрямленный сигнал 25 Гц, который ответвляется избирательным контуром автоматического регулирования усиления с регулирующими усилителями I, 2 (43). Сигнал 12,5 Гц поступает дальше на селективный главный усилитель 2 (40) и на контактный демодулятор (41), механически связанный, как и контактный модулятор (48) в контуре проверки энергии, с зеркальным модулятором. Прерывающий усилитель 50 Гц (42) преобразовывает выпрямленный демодулятором сигнал в переменный, который поступает на приводной усилитель 2 (42). Питаемый последним серводвигатель (44) изменяет через измерительную диафрагму (7, 32) сечение пучка сравнения до выравнивания интенсивностей монохроматических компонентов обоих пучков, то есть, до исчезновения сигнала 12,5 Гц. С этой диафрагмой, отверстие которой пропорционально разности коэффициентов пропускания обеих проб, механически связаны перо самописца (51) и ползунки трех потенциометров-датчиков в контурах проверки энергии излучения, автоматического регулирования усиления и вывода измеряемой величины.

Для изменения волнового числа выделяемого монохроматором компонента излучения служит вал разворачивания (46) с лимбом волновых чисел. Этот вал имеет кулачки для управления щелями (17, 26), зеркалом Литрова (25) и находящейся в рабочем положении дифракционной решеткой (19) монохроматора, а также процессом автоматической смены этой решетки. Смену производит двигатель (47) с задающей обмоткой, полюсы которой по достижении переходного волнового числа переключаются, через реле управления, кулачковым контактом. Кроме того, вал разворачивания имеет кулачок с юстируемыми сегментами, регулирующий через диафрагму корректировки (6) сечение пучка измерения так, чтобы при отсутствии проб перо самописца не отклонялось от ординаты 100 %. Передача масштабов (50) между валом разворачивания и кареткой абсцисс самописца позволяет путем смены зубчатых колес выбирать пять разных масштабов абсцисс, а за счет удаления одного из ее колес - осуществить регистрацию временных изменений коэффициентов пропускания при неизменном волновом числе. Вторая гитара сменных колес между кареткой абсцисс и двигателем разворачивания (52) позволяет выбирать четыре разных времени записи.

Двигатель разворачивания питается приводным усилителем 1 (53). Последним управляет замедляющий усилитель, который при больших амплитудах выходного сигнала прерывающего усилителя (42), то есть, при скачках измеряемой величины, может автоматически снижать число оборотов двигателя. Работая независимо от прерывающего усилителя, замедляющий может обеспечивать такое снижение числа оборотов и постоянно, продлевая выбранное время записи на фактор 3 или 10. Вместо двигателя разворачивания может работать, двигатель быстрого хода (49), который включается как схемой автоматического возврата, так и кнопками быстрого хода вперед и назад.

Порядок работы на ИК спектрометре SPECORD 75IR

1) Управление работой прибора осуществляется с помощью кнопок "быстро вперед" (2 на рис.5), "быстро назад" (3 на рис.5), "пуск" (5 на рис.5), "без возврата" (4 на рис.5), "стоп" (6 на рис.5).

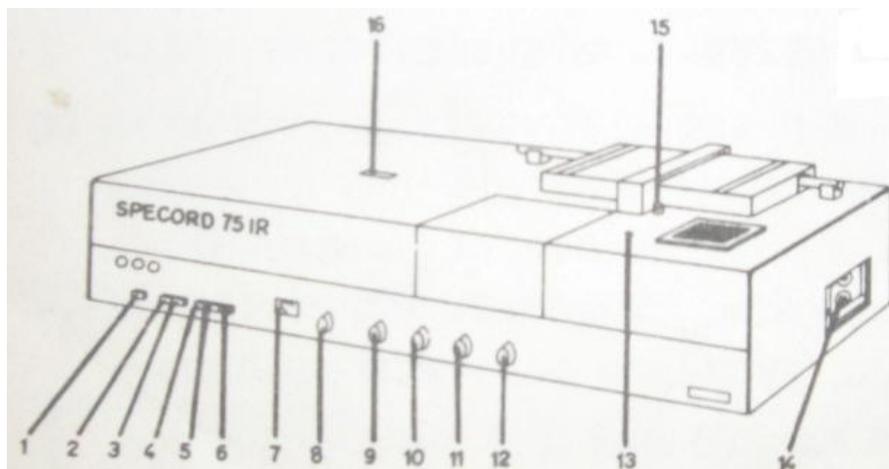
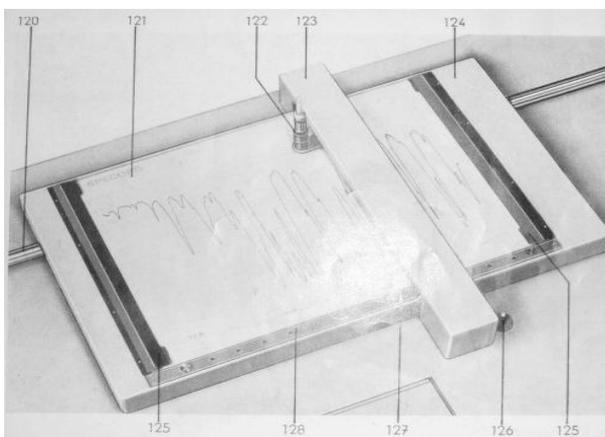


Рис. 5. Схематическое изображение спектрофотометра SPECORD 75IR

Нажатие кнопки "быстро вперед" вызывает быстрое движение каретки абсцисс самописца влево с одновременным уменьшением, в соответствии с выбранным масштабом, волнового числа. Нажатие кнопки "быстро назад" вызывает быстрое движение каретки абсцисс самописца вправо с одновременным увеличением, в соответствии с выбранным масштабом, волнового числа. Нажатие кнопки "пуск" вызывает как подвод пера самописца к бумаге, так и медленное движение, в соответствии с выбранным временем записи, каретки абсцисс влево с одновременным уменьшением, в соответствии с выбранным масштабом, волнового числа. Это движение прекращается временно, примерно на 20 секунд, по достижении переходного волнового числа 1200 см^{-1} с целью происходящей при отведенном пере самописца автоматической смене дифракционной решетки, а окончательно, по достижении либо предельного волнового числа 400 см^{-1} , либо правого предела диапазона абсцисс. Если кнопка "без возврата" свободна, достижение правого предела диапазона абсцисс вызывает как отвод пера самописца от бумаги, так и быстрое движение каретки абсцисс вправо с

одновременным увеличением, в соответствии с выбранным масштабом, волнового числа. Если кнопка "без возврата" нажата, достижение правого предела диапазона абсцисс вызывает как отвод пера самописца от бумаги, так и остановку каретки абсцисс с сохранением данного волнового числа. Нажатие кнопки "стоп" во время процесса разворачивания спектра вызывает как отвод пера самописца от бумаги, так и остановку каретки абсцисс с сохранением данного волнового числа.

2) Укрепление диаграммной бумаги (121 на рис.6) на самописце (рис.6) осуществляется следующим образом:



– Откинув боковые прижимные планки (125 на рис.6), новый лист бумаги пододвинуть под мостик самописца (123 на рис.6) и положить на каретку абсцисс (124 на рис.6).

– Придвинув нижний край листа к направляющей планке (127 на рис.6) и совместив печатную метку с

Рис.6. Самописец
выгравированной (128 на рис.6), опять опустить прижимные винты.

В качестве пера самописца (122 на рис.6) можно использовать стержень, от гелиевой ручки, который дает линии толщиной 0,3 мм.

Выбор масштаба осуществляется с помощью гитары сменных колес (14 на рис.5; рис.7 - справа) между валом разворачивания и кареткой абсцисс самописца.

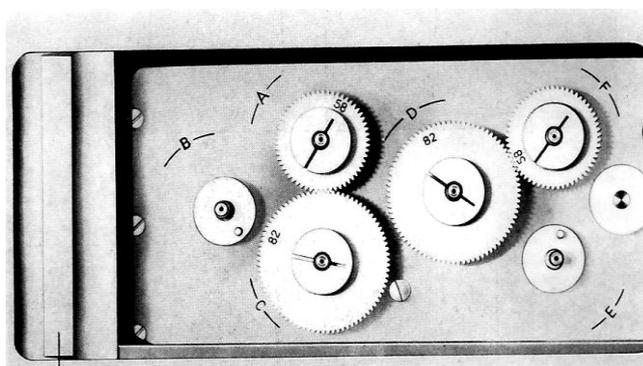


Рис. 7. Открытая коробка передач на правой стороне прибора:

Выбор времени записи осуществляется с помощью гитары сменных колес (14 на рис.5; рис.7 - слева) между кареткой абсцисс самописца и двигателем развертывания.

Установка держателей с эталонной и исследуемой пробами в кюветном отсеке осуществляется следующим образом: на приемных плитах (101 на рис.8) укрепить держатели (102 на рис.8). В задний держатель вставить, если это необходимо, эталонную пробу, а в передний держатель – исследуемую пробу.

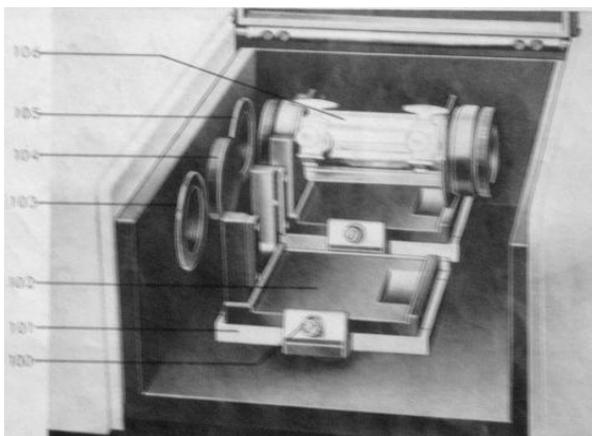


Рис. 8. Открытый кюветный отсек.

Ход работы:

- 1) Возьмите лист диаграммной бумаги.
 - a. **Произведите разметку оси абсцисс** (регистрация спектров пропускания будет происходить в диапазоне волновых чисел $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$).
 - b. **Укажите дату и исследуемое вещество.**
 - c. **Укажите диапазон волновых чисел**, в котором осуществляете регистрацию спектров пропускания.
 - d. **Укажите масштаб абсцисс и время записи спектра** (масштаб абсцисс $7,5 \text{ мм} / 100 \text{ см}^{-1}$, время записи спектра 4,4 мин.).
- 2) На каретке абсцисс самописца **укрепите лист бумаги.**
- 3) Выберите ширину щелей монохроматора. Регулятор ширины щелей (8 на рис.5) позволяет бесступенчато расширять щели, а тем самым, и полосу пропускания монохроматора в отношении 3:1 максимально.

- Установите регулятор ширины щелей в положение 1 – полиэтилен; 1,2 - слюда; 3 - бумага.**
- 4) Выберите коэффициент и режим усиления сигналов. Регулятор усиления (9 на рис.5) позволяет оптимально согласовать чувствительность следящей системы регулирования с зависящей от выбора ширины щелей монохроматора и от поглощающих свойств данной эталонной пробы энергией излучения.
- а. Регулятор режима усиления (10 на рис.5) поверните в положение "0".**
 - б. Установите регулятор усиления в положение 3 – полиэтилен и слюда; 1 - бумага.**
 - с. Регулятор режима усиления (10 на рис.5) поверните в положение "1".**
- 5) Выберите постоянную времени отклонения пера самописца. Регулятор времени отклонения (11 на рис.5) позволяет выбрать четыре разных времени 1, 3, 10, 30 сек., в течение которых связанное с измерительной диафрагмой перо самописца отклоняется, после мгновенного изменения коэффициента пропускания исследуемой пробы от 0 до 100 %, от ординаты 0 % до ординат свыше 95 %. Время отклонения определяет максимально допустимую во избежание ошибок отставания пера самописца скорость развертывания спектра.
- Установите регулятор времени отклонения пера самописца в положение Е.**
- 6) **Установите регулятор коэффициента автоматического замедления в положение 1.**
- 7) **Осуществите выбор начала спектра, для этого:**
- а. Включите прибор – кнопка «питание» (1 на рис.5.).**
 - б. Установите на лимбе волновых чисел (16 на рис.5) значение 4000 см^{-1} – путем одновременного нажатия кнопок «быстро назад» и «расцепление» (126 на рис.6.).**

- c. Выключите прибор, нажав кнопку «питание».
 - d. Более точная корректировка начального положения лимба осуществляется вручную, путем вращения шестерен в коробке передач на правой стороне прибора (рис.7 – шестерни справа).
 - e. Нажав кнопку «расцепление» доведите рукой каретку пера самописца до ее правого упора.
 - f. Совместите перо самописца с осью ординат на диаграммной бумаге, путем вращения черной рукояткой на самописце.
- 8) Откройте кюветный отсек. Вставьте исследуемый образец в передний держатель.
- 9) Кнопкой "питание" начните процесс развертывания спектра, который можно в любой момент прекратить кнопкой "питание" и который заканчивается, если кнопка "без возврата" свободна, автоматическим возвратом каретки абсцисс к ее правому упору.
- 10) Выключите прибор после окончания процесса регистрации спектра (на лимбе будет достигнуто значение волнового числа 400 см^{-1}).
- 11) Чтобы после этого продолжить серию рутинных исследований, достаточно выполнить операции описанные в пунктах 1- 10.

Практическая часть

1. Изучить устройство и принцип действия ИК-спектрофотометра SPECORD 75IR.
2. Освоить порядок работы на SPECORD 75IR при снятии спектра.
3. Снять ИК-спектр полученных образцов (диапазон регистрируемых волновых чисел и образец указывает преподаватель).
4. Используя полученные спектры и табличные данные, идентифицировать имеющиеся в спектре полосы поглощения.
5. Результаты отразить в отчете.

Вопросы к допуску

1. Что такое инфракрасное излучение?
2. Как получается ИК-спектр пропускания?
3. Какую информацию о структуре вещества можно извлечь из ИК спектра пропускания?

Контрольные вопросы

1. Оптические молекулярные спектры. Вращательные и колебательные спектры.
2. Устройство и принцип действия инфракрасного спектрофотометра SPECORD 75IR.
3. Инфракрасное излучение и колебания молекул.
4. Интерпретация ИК спектров поглощения.

Литература

1. Эрдеи-Груз Т. Основы строения материи. Пер. с нем. М. Мир, 1976 г. С.267-281,285-297.
2. <http://www.pslc.ws/russian/ir.htm>
3. <http://www.pslc.ws/russian/irabs.htm>
4. <http://www.cultinfo.ru/fulltext/1/001/008/056/213.htm>