

Министерство образования и науки Российской Федерации
Южно-Уральский государственный университет
Кафедра минералогии и геохимии
Кафедра физики

55(07)
М545

МЕТОДЫ ГЕОЛОГО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ. МЕТОДЫ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Методические указания к лабораторным занятиям

Под редакцией Е.В. Белогуб

Челябинск
Издательский центр ЮУрГУ
2013

УДК 537(076.5)+537.6(076.5)
М545

*Одобрено учебно-методической комиссией
геологического факультета филиала ЮУрГУ в г. Миассе*

Рецензент А.А. Осипов

М545 Методы геолого-минералогических исследований. Методы колебательной спектроскопии: методические указания к лабораторным работам / сост. В.Е. Еремяшев, М.В. Штенберг, С.А. Садыков; под ред. Е.В. Белогуб. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2013. – 40 с.

Пособие предназначено для использования при организации занятий по дисциплине «Методы минералого-геохимических исследований» и «Методы физико-химических исследований» и рекомендуется для работы со студентами технических вузов, осуществляющих подготовку бакалавров по направлениям «Геология», «Материаловедение», «Металлургия», «Строительство» и «Химия». Содержит описание шести лабораторных работ, которые необходимо выполнить студентам при освоении методов колебательной спектроскопии.

УДК 537(076.5)+537.6(076.5)

© Издательский центр ЮУрГУ, 2013

ПРЕДИСЛОВИЕ

*В юности следует учиться и беситься,
бороться с несправедливостью и потрясать
мир... а перерывать горы пустой породы в
поисках драгоценной крупницы знания – приви-
легия зрелости.*

(Сергей Лукьяненко, роман «Спектр»)

Колебательная спектроскопия – раздел молекулярной спектроскопии, изучающий испускание, поглощение и отражение электромагнитного излучения, обусловленные квантовыми переходами между колебательными уровнями энергии молекул. Колебательная спектроскопия используется для получения информации о структуре веществ, для качественного и количественного анализа вещества и подразделяется на инфракрасную спектроскопию и спектроскопию комбинационного рассеяния (рамановскую). Достоинством методов колебательной спектроскопии является то, что их можно использовать для исследования вещества в любом агрегатном состоянии (газообразном, жидком или твердом).

Инфракрасная спектроскопия (ИКС) – раздел спектроскопии, охватывающий изучение спектра электромагнитного излучения за красной границей видимого света (>700 нм) в диапазоне длин волн от 10^{-6} до 10^{-3} м. По инфракрасным спектрам поглощения можно установить строение небольших молекул или участков больших молекул различных органических и неорганических веществ. В координатах «интенсивность поглощенного излучения – длина волны» (или волновое число) ИК спектр представляет собой сложную кривую с максимумами и минимумами. Полосы поглощения появляются в результате поглощения энергии при переходах между колебательными уровнями основного электронного состояния изучаемой системы. Спектральные характеристики (положения максимумов полос, их полуширина, интенсивность) индивидуальной молекулы зависят от масс составляющих ее атомов, геометрического строения, особенностей межатомных сил, распределения заряда и др. Поэтому ИК спектры отличаются большой индивидуальностью, что и определяет их ценность при идентификации и изучении строения молекул различных соединений.

Комбинационное рассеяние (КР) света (эффект Рамана) – неупругое рассеяние оптического излучения на молекулах вещества (твердого, жидкого или газообразного), сопровождающееся заметным изменением его частоты. В спектре КР, кроме излучения источника (рэлеевское рассеяние), обнаруживаются дополнительные линии, число и расположение которых тесно связаны с молекулярным строением вещества. При комбинационном рассеянии света преобразование первичного светового потока сопровождается обычно переходом рассеивающих молекул на другие колебательные и вращательные энергетические уровни, а частоты новых линий в спектре рассеяния являются комбинациями

частоты падающего света и частот колебательных и вращательных переходов рассеивающих молекул. Высокая стоимость и сложность рамановских спектрометров долгое время ограничивали использование спектроскопии КР для идентификации веществ. Применение лазеров и технологии ПЗС-матриц (приборов с зарядовой связью, англ. – CCD) в конце 60-х постепенно сделали спектроскопию КР широкодоступным методом исследования.

Исследование строения вещества методами инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния подразумевает получение сведений о параметрах молекулярных моделей и математически сводится к решению так называемых обратных спектральных задач. Решение таких задач осуществляется последовательным приближением искомых параметров, рассчитанных с помощью специальной теории спектральных кривых, к экспериментальным. Параметрами молекулярных моделей служат массы составляющих систему атомов, длины связей, валентные и торсионные углы, характеристики потенциальной поверхности (силовые постоянные и др.), дипольные моменты связей и их производные по длинам связей.

Инфракрасная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния позволяет идентифицировать вещества, изучать внутри- и межмолекулярные взаимодействия, характер химических связей, распределение зарядов в молекулах, фазовые превращения, кинетику химических реакций. Необходимый этап таких исследований – интерпретация спектров, т.е. установление и выделение значимых параметров, определяющих положение полос в спектрах и их интенсивности.

Предлагаемый цикл лабораторных работ нацелен на обучение студентов методам колебательной спектроскопии с использованием современных спектрометров. В ходе выполнения работ будут рассмотрены теоретические основы колебательной спектроскопии, устройство спектрометров, методы пробоподготовки, регистрации и интерпретации спектров. При организации выполнения работ основное внимание уделено освоению ИК спектрометра Nexus-6700 (Thermo Fisher Scientific, США) и спектрометра КР iNR320 (HORIBA JOBIN Yvon, Франция). При наличии другой экспериментальной и инструментальной базы данное пособие может быть дополнено инструкциями к соответствующим приборам.

Применение пособия на учебных занятиях в процессе изучения дисциплины направлено на формирование следующих **компетенций**:

- использования основных законов естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности, применения методов математического анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования (ПК-1);
- способности выявить естественнонаучную сущность проблем, возникающих в ходе профессиональной деятельности, привлечь их для решения соответствующий физико-математический аппарат (ПК-2).

Лабораторная работа № 1. ИЗУЧЕНИЕ УСТРОЙСТВА И ПРИНЦИПА ДЕЙСТВИЯ ФУРЬЕ ИК-СПЕКТРОМЕТРОВ

Цель работы: изучение физических явлений, лежащих в основе колебательной спектроскопии, принципов работы инфракрасных спектрометров и отработка техники проведения измерений на ИК Фурье спектрометре.

Оборудование: ИК Фурье спектрометр Nexus-6700 (или его аналог), документация к спектрометру, пленка полистирола.

Теоретическая часть

Колебательная (ИК и КР) спектроскопия, как и любой другой вид спектроскопии, основана на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом. При этом взаимодействии часть энергии поглощается в соответствии с уравнением Планка:

$$\Delta E = h \cdot \nu,$$

где ΔE – разность энергий конечного и начального колебательных уровней, Дж; $h = 6,625 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка, ν – частота электромагнитного излучения, с^{-1} .

Состояния микрочастиц (электронов, ядер, атомов, молекул) вещества квантованы, и их характеристики имеют дискретный характер. Разрешенные состояния определяются соответствующими значениями энергии E_i , где i – номер энергетического уровня. Соответственно переходы между такими состояниями также имеют определенную энергию ΔE . Схематически энергетические уровни и возможные переходы для двухатомной молекулы представлены на рис. 1.

Энергии перехода между состояниями различной природы отличаются на порядки (рис. 2). В инфракрасной спектроскопии энергия излучения соответствуют энергии переходов между колебательными и вращательными уровнями энергии в молекулах, это определяет отнесение инфракрасной спектроскопии к методам колебательной спектроскопии.

Инфракрасное излучение по шкале длин волн располагается после красного света, и имеет длину волны более 700 нм (0,7 мкм). Инфракрасное излучение делится на три области: ближняя (0,78–3 мкм), средняя (3–50 мкм) и дальняя (50–1000 мкм). Это разделение отражено в названии диапазонов работы оптических материалов применяемых в приборах.

Если на молекулу направить монохроматический свет, частота которого соответствует энергии перехода, то молекула поглотит излучение. И соответственно, при облучении вещества излучением в широком диапазоне частот произойдет поглощение только тех волн, которые соответствует условию $\nu = \Delta E / h$ и правилу отбора, запрещающему часть переходов между уровнями квантомеханической системы с поглощением или излучением фотона в соответствии с законами сохранения и симметрией.

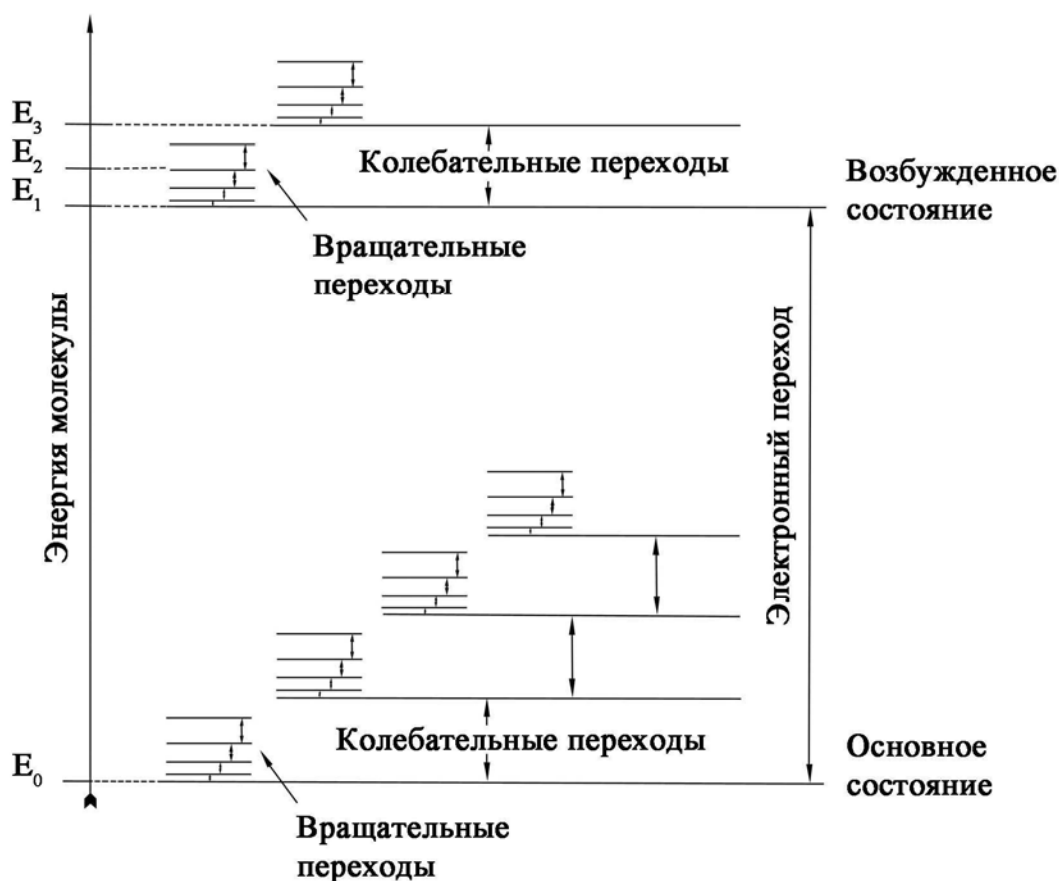


Рис. 1. Схема электронных, колебательных и вращательных энергетических уровней молекулы [5]

	Изменение спина		Измене- ние ориента- ции	Измене- ние конфигу- рации	Изменение электронного распределения		Измене- ние состояния ядра
Волновые числа, см ⁻¹	10 ⁻²		1	100	10 ⁴	10 ⁶	10 ⁸
Длины волн	10м	100 см	1 см	100 мкм	1 мкм	10 нм	100 пм
Частоты, Гц	3·10 ⁶	3·10 ⁸	3·10 ¹⁰	3·10 ¹²	3·10 ¹⁴	3·10 ¹⁶	3·10 ¹⁸
Энергии, Дж/моль	10 ³	10 ⁻¹	10	10 ³	10 ⁵	10 ⁷	10 ⁹

Рис. 2. Характеристика электромагнитных излучений [2]

Спектр поглощения вещества – зависимость доли поглощенной веществе энергии от ее частоты, длины волны или волнового числа. Спектры поглощения представляют собой зависимость вида:

$$T = f(\bar{\nu}) \text{ или } A = \lg\left(\frac{1}{T}\right),$$

где T – пропускание, выраженное в долях или процентах; $\bar{\nu}$ – волновое число (см⁻¹); A – оптическая плотность,

$$T = \frac{I}{I_0},$$

I , I_0 – интенсивность излучения при поглощении веществом и без него, соответственно.

Волновое число выражается в обратных сантиметрах (см^{-1}) и численно равно числу волн, укладывающихся на расстояние в 1 см:

$$\bar{\nu}(\text{см}^{-1}) = \frac{10^4}{\lambda(\text{мкм})}.$$

Для регистрации ИК спектров применяют различные виды спектрометров. Общий принцип их действия заключается в регистрации и сравнении излучения, прошедшего через среду (воздух, вакуум, газ) с исследуемым веществом и без него.

Для регистрации спектров поглощения и пропускания применяются однолучевые и двухлучевые спектрометры. Оптическая схема двухлучевого спектрометра представлена на рис. 3. Световой поток от источника I разделяется на два пучка с помощью зеркал, один из пучков проходит через образец O , а другой через воздух и является пучком сравнения. Пучок сравнения и пучок от образца проходят на зеркальный диск модулятора D . Этот диск имеет прорезы, благодаря которым при его вращении в монохроматор M попадают попеременно световые пучки то из канала сравнения (прошедшие через прорезы диска), то из канала образца (отраженные от зеркал диска).

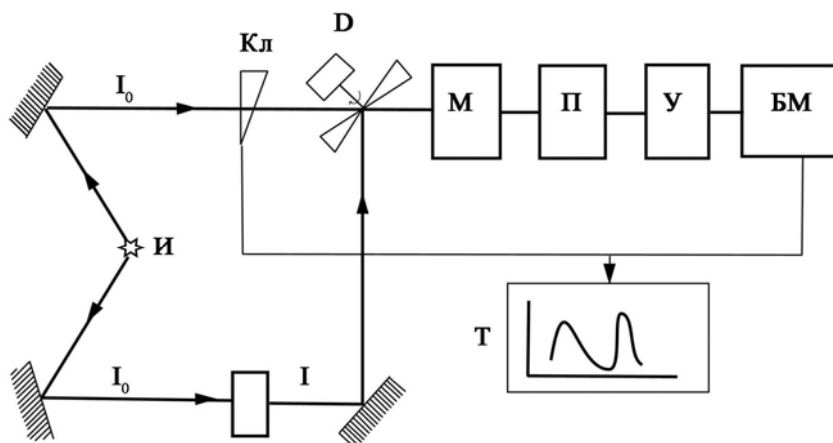


Рис. 3. Принципиальная схема работы двухлучевого спектрометра

Если в образце происходит поглощение излучения, то световые потоки, попадающие на приемник $П$ из разных каналов, имеют разную интенсивность. В приемнике возникает переменный электрический сигнал, который зависит от разности интенсивностей световых потоков в пучках сравнения и образца. Возникший электрический сигнал усиливается усилителем $У$ и подается на балансный мотор $БМ$. Этот мотор приводит в движение компенсующее устройство (фотометрический клин) $Кл$, который перемещается до тех пор, пока интенсив-

ности обоих пучков не уравниваются. Перемещение фотометрического клина связано с ЭВМ или пером самописца, которые регистрируют кривую пропускания T в процентах. Однолучевые спектрометры, как ясно из названия, имеют только один канал, и для регистрации спектра необходимо получить два спектра: спектр сравнения и спектр с образцом. До развития ЭВМ это вызывало большие затруднения, так как увеличивало время регистрации и требовало от оператора дополнительных действий для получения сопоставимых спектров.

Источники теплового излучения, используемые в ИК спектроскопии, должны обладать высокой излучательной способностью и температурой. Повышение температуры источника приводит к значительному росту интенсивности излучения в коротковолновой области и лишь к слабому росту в длинноволновой. Наиболее распространенные источники ИК излучения: штифт Нернста и глобар. В качестве источников излучения также используют нихромовую проволоку, свернутую в плотную спираль, которая обладает большим временем жизни, однако меньшей излучательной способностью. Для дальней ИК области ($< 100 \text{ см}^{-1}$) применяют ртутные лампы высокого давления.

Штифт Нернста представляет собой небольшой стержень, изготовленный из оксида циркония с примесью оксидов иттрия, тория, церия и некоторых других элементов. На концах стержня имеются платиновые электроды, на которые подается напряжение 100 В. Рабочая температура штифта 1700 К. При комнатной температуре штифт Нернста обладает высоким сопротивлением, и рабочего напряжения, равного 100 В, оказывается недостаточно для его накаливания, так что требуется предварительный разогрев его до 1000 К. При увеличении температуры штифта его сопротивление понижается.

Глобар – силитовый стержень, изготовлен из карбида кремния, концы которого покрыты алюминием или посеребрены. Рабочее напряжение составляет 30–50 В. Обычная рабочая температура глобара 1300 К. Защитный слой из оксида тория позволяет кратковременно повышать температуру стержня до 2200 К. Глобар не требует предварительного подогрева, так как при комнатной температуре его удельное сопротивление значительно меньше, чем у штифта Нернста.

По типу разделения светового потока на монохроматическое излучение выделяются призмные и дифракционные спектрометры (рис. 4). Материалами для изготовления призм и окошек служат NaCl, KBr, CsI, LiF и другие соли, обладающие высокой прозрачностью в ИК области. Но, к сожалению, эти вещества очень гигроскопичны, что создает трудности при работе с ними. В дифракционных спектрометрах в качестве диспергирующего элемента выступают дифракционные решетки с различным числом штрихов.

Линзы, применяемые в УФ и видимой областях, для ИК области оказывают непригодными из-за сильного поглощения излучения веществом линзы и хроматических aberrаций. Поэтому для управления потоками излучения в ИК спектрометрах используют зеркала различной формы с покрытием из алюминия, обладающего высокой отражательной способностью.

Приемники ИК излучения делятся на две группы: тепловые и квантовые (фотонные). Первая группа включает термоэлементы (спай разнородных метал-

лов, при нагреве которых возникает электродвижущая сила), болометры (сопротивления с большим температурным коэффициентом), а также пневматические приемники. Ко второй группе относятся приемники с внутренним фотоэффектом (PbS, PbSe, InSb), в том числе и полупроводниковые приборы. Как правило, квантовые приемники в 10–100 раз чувствительнее, чем тепловые, но для некоторых из них требуется охлаждение жидким азотом или жидким гелием.

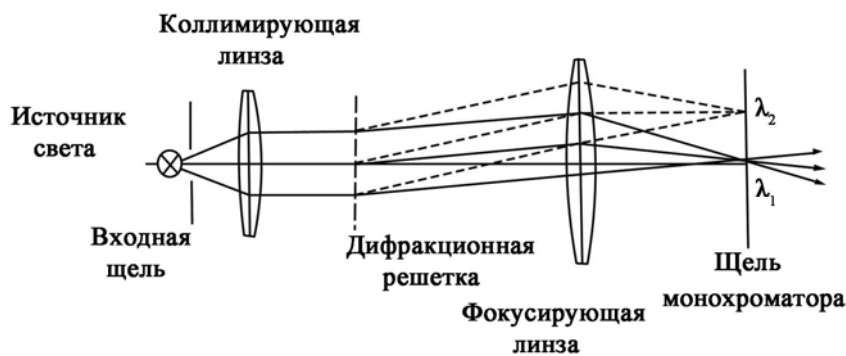
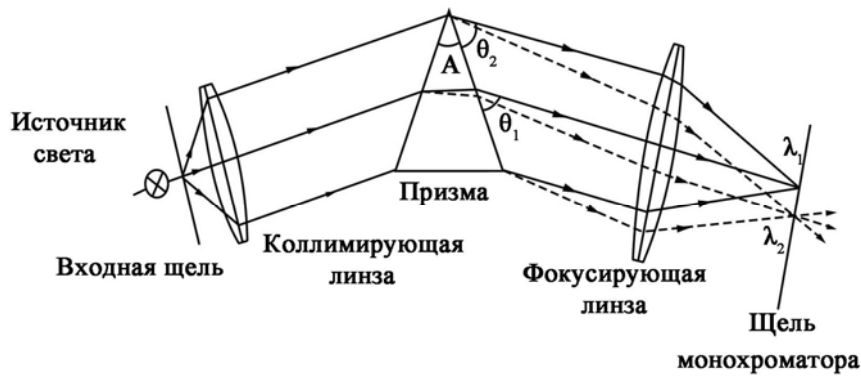


Рис. 4. Принципиальные схемы призматического (а) и дифракционного (б) монохроматора [5]

В настоящее время на смену диспергирующим (призменным и дифракционным) спектрометрам пришли спектрометры с Фурье преобразованием. В основе конструкции Фурье спектрометра лежит интерферометр, и наиболее используемой является схема интерферометра Майкельсона (рис. 5).

Светоделитель в этом интерферометре разделяет пучок на две части, половина излучения попадает на неподвижное зеркало, другая половина на подвижное зеркало. Отражаясь от зеркал, пучки вновь попадают на светоделительную пластину и проходят через кюветное отделение на приемник излучения. Для интерферометров применяют пьезоэлектрические приемники, например триглицинсульфат (ТГС). Вследствие когерентности пучков происходит интерференция волн, результат которой определяется разностью хода. Интенсивность образующихся при этом максимумов для каждой частоты излучения изменяется синусоидально вместе с движением зеркала, задающим значение разности хода. Вышедший из интерферометра пучок содержит информацию об интенсивности

максимумов для каждой частоты и называется интерферограммой. Этот сигнал направляется в приемник (детектор), где преобразуется в электрический сигнал и записывается в виде отдельного файла. Спектр исследуемого образца, соответствующий спектру, получаемому на обычном спектрометре, получается математической обработкой двух интерферограмм: сравнения и пробы. Используя преобразование Фурье, интерферограммы переводятся в привычные спектры (например, зависимость коэффициента пропускания от волнового числа).

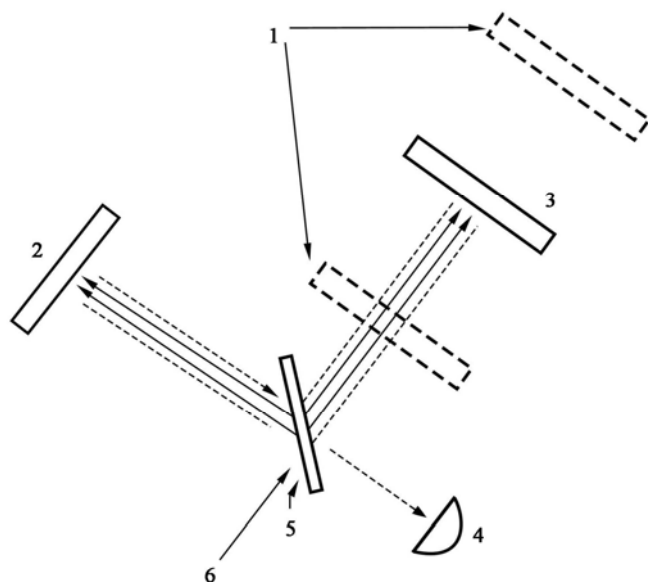


Рис. 5. Оптическая схема интерферометра Майкельсона:
1 – предельные положения подвижного зеркала; 2 – неподвижное зеркало; 3 – подвижное зеркало; 4 – приемник;
5 – светоделитель;
6 – источник [8]

Основным преимуществом Фурье спектрометров по сравнению с обычными спектрометрами заключается в значительном сокращении времени регистрации спектра (до нескольких секунд), так как интерферограмма содержит сразу весь диапазон частот (**преимущество мультиплексирования**), а быстрое накопление интерферограмм позволяет увеличить отношение сигнал/шум. Другим преимуществом Фурье спектрометров является большая светосила и, соответственно, чувствительность, так как вместо узких щелей используются сравнительно широкие отверстия (**преимущество светосилы**). Для калибровки волновых чисел в современных Фурье спектрометрах применяется лазер He-Ne с монохроматическим излучением 632,8 нм. Точность определения волнового числа достигает $0,01 \text{ см}^{-1}$, что определяет дополнительное преимущество данного вида спектрометров (**преимущество Конна**).

Внешний вид ИК Фурье спектрометра Nexus 870 представлен на рис. 6. Внутреннее устройство показано на рис. 7.

Порядок выполнения работы

1. Ознакомьтесь с внешним и внутренним устройством (по рисункам) ИК Фурье спектрометра Nexus-6700. Найдите в инструкции описание основных элементов спектрометра, указанных на рис. 7. Выпишите их название и основные характеристики.



Рис. 6. Внешний вид спектрометра Nexus-6700

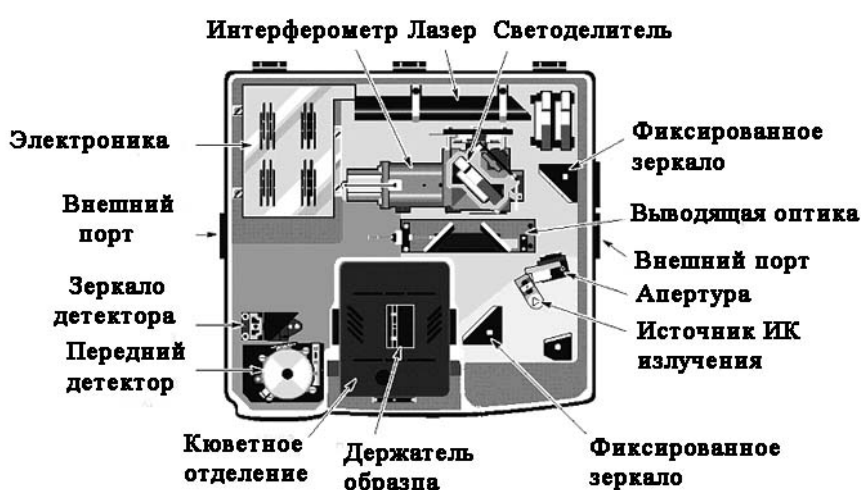


Рис. 7. Внутреннее устройство спектрометра Nexus-6700

2. Загрузите (или активируйте) на компьютере программу OMNIC. Ознакомьтесь с ее интерфейсом. Выпишите название основных ее функций (опций), найдите их описание в инструкции и списите их назначение и особенности.

3. Под руководством преподавателя и в соответствии с инструкциями выполните настройку прибора с помощью опции Collect→Experiment setup (Настройка→Условия эксперимента). Для этого установите область спектра, формат спектра, разрешение спектра и количество сканирований.

4. Под руководством преподавателя и в соответствии с инструкциями для проверки градуировки прибора выполните регистрацию 0 % и 100 % линий и спектра пленки полистирола при разрешении 0,1 и 4 см⁻¹, задавая разное число сканирований: 2, 16, 32 и 256.

5. Сохраните полученные спектры в виде рисунков и сравните их между собой и сделайте вывод о влиянии разрешения и числа сканирований на качество спектров.

6. Полученный спектр пленки полистирола сравните со спектром полистирола из библиотеки спектров программы OMNIC (опция Analyze→Search).

Сделайте вывод об особенностях ИК спектра исследованного вещества (полистирола).

7. Подготовьте отчет о проделанной работе, включив в него все полученные спектры, их описание и выводы.

Контрольные вопросы

1. Какие энергетические переходы молекул проявляются в инфракрасной спектроскопии?

2. Что такое спектр излучения? Какое излучение относится к ИК области? В каком виде обычно представлен ИК спектр?

3. Из каких основных элементов состоит диспергирующий ИК спектрометр? Опишите отличия однолучевых и двухлучевых спектрометров.

4. Какие приемники используются в ИК спектрометрах?

5. Опишите устройство ИК Фурье спектрометра. Какими преимуществами обладает ИК Фурье спектрометр по сравнению с диспергирующими и дифракционными спектрометрами?

6. Длина волны излучения, поглощаемого при переходе молекулы с одного уровня на другой, равна 10 мкм. Найдите частоту (Гц) и волновое число (см^{-1}) этого перехода и вычислите его энергию в расчете на одну молекулу и выраженную джоулях на моль. Как изменится длина волны поглощения, если энергия перехода возрастет вдвое?

Лабораторная работа № 2. ОСНОВЫ ИК СПЕКТРОСКОПИИ. ВИДЫ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛЫ

Цель работы: изучение основных видов колебаний молекул и определение характерных особенностей спектров веществ в различном агрегатном состоянии.

Оборудование: ИК Фурье спектрометр Nexus-6700 (или его аналог), документация по спектрометру, приставка НПВО, небольшая емкость жидкостей объемом 50–200 мл, наполненная водой, этанолом, пропанолом или бензолом.

Теоретическая часть

Колебания двухатомной молекулы приближенно можно описать с точки зрения классической механики, как колебания гармонического осциллятора:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k \frac{m+M}{mM}},$$

где ν – частота колебания; k – силовая постоянная; m и M – массы двух атомов; μ – приведенная масса атомов.

В реальных молекулах на колебания влияют различные факторы (окружающие атомы, изменение силовых постоянных и др.), что приводит к отклонению

от модели гармонического осциллятора. В таком случае колебания атомов описывают с точки зрения колебания ангармонического осциллятора.

Атомы в молекуле совершают различного рода колебания (валентные, деформационные), кроме того, сама молекула может вращаться. На рис. 8 показаны типы колебаний для молекулы воды.

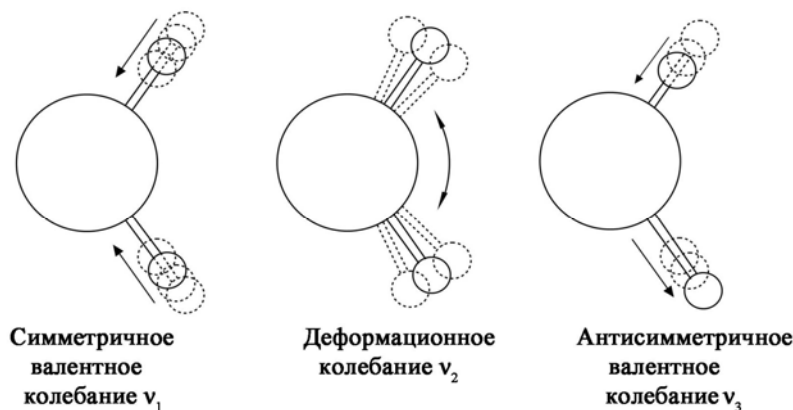


Рис. 8. Типы колебаний в молекуле воды

Валентные колебания вызваны изменением длины связи (рис. 9), деформационные – изменением угла связи (рис. 10). Вращательные переходы хорошо проявляются в инфракрасных спектрах газов, тогда как для жидкостей и твердых веществ в основном характерны колебательные переходы.

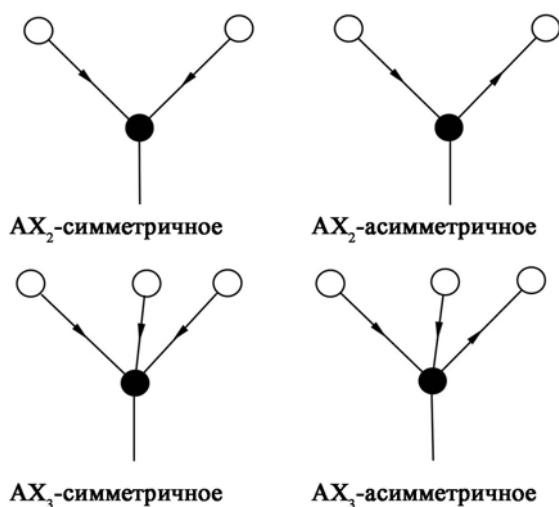


Рис. 9. Виды валентных колебаний [3]

Количество возможных **нормальных** (независящих) колебаний молекулы определяется ее строением. Для нелинейных молекул (например, H_2O) характерно $3N - 6$ колебаний, а для линейных молекул (например, CO_2) оно равно $3N - 5$ (N – число атомов в молекуле).

Частоты нормальных колебаний называются **основными** или фундаментальными (ν_1, ν_2 , и т.д.). Частоты, кратные основным, носят название **обертон** ($2\nu_1, 3\nu_1, 2\nu_2, 3\nu_2$, и т.д.). **Составные** частоты представляют собой сумму или разности двух или более частот основных полос ($\nu_1 + \nu_2, \nu_1 - \nu_2, 2\nu_1 + \nu_2$, и т.д.). Ин-

тенсивность линий обертонов и составных частот гораздо меньше, чем интенсивность основных полос.

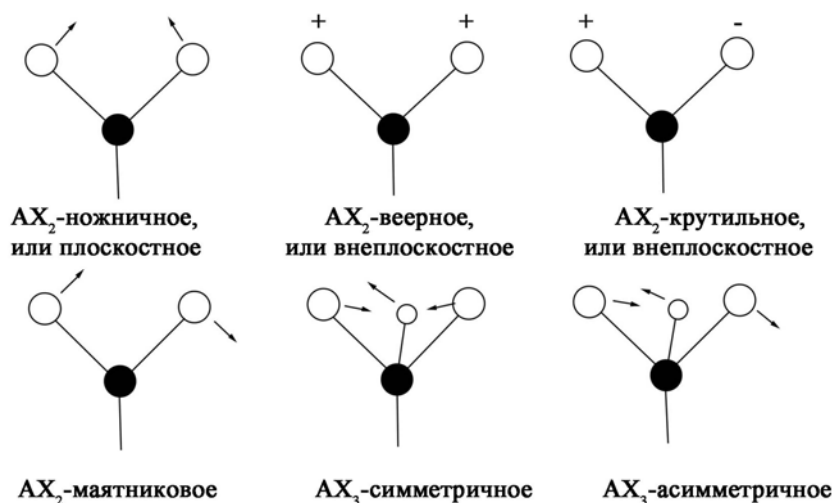


Рис. 10. Виды деформационных колебаний [3]

Однако не все нормальные колебания будут активны в инфракрасных спектрах поглощения. Активность колебаний в ИК спектрах определяется изменением дипольного момента молекулы в процессе колебаний: $\vec{\mu} = q \cdot \vec{l}$, где $q = e \cdot \sum_i z_i$ – сумма положительных зарядов, $\vec{l}$ – вектор, направленный от центра масс отрицательных зарядов к центру положительных масс зарядов.

Исходя из приведенных выше уравнений, нелинейная молекула воды будет иметь 3 нормальных колебания. На рис. 11 показаны изменения дипольного момента молекулы воды при разных видах колебаний. Видно, что все три колебания вызывают изменение дипольного момента молекулы и, таким образом, все эти колебания будут активны в ИК спектрах.

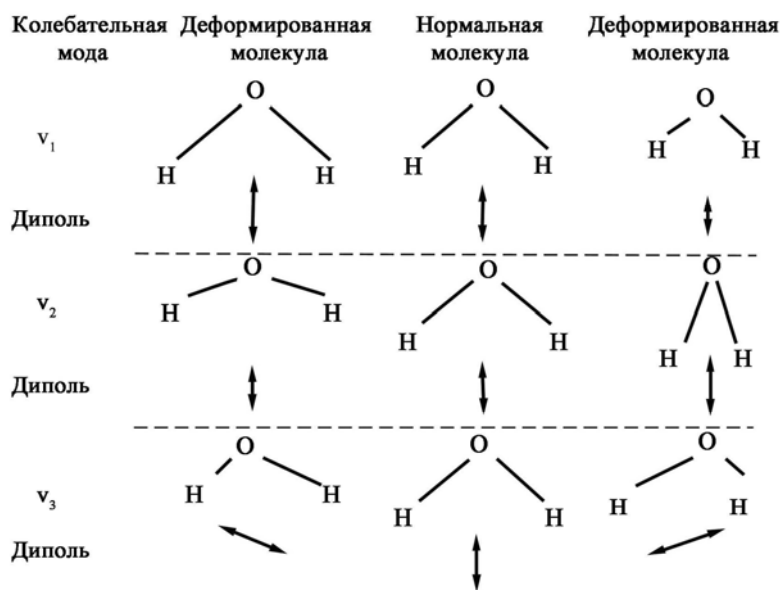


Рис. 11. Изменение электрического дипольного момента, вызываемые нормальными колебаниями молекулы воды [2]

Линейная молекула углекислого газа (CO₂) имеет четыре нормальных колебания. Симметричное валентное колебание связи О–С–О не вызывает измене-

ние дипольного момента (рис. 12), так как при этом колебании нет смещения электронной плотности, тогда как антисимметричное валентное колебание происходит с изменением дипольного момента (рис. 13).

Деформационное колебание также будет активно в ИК области (рис. 14). Четвертое колебание также является деформационным, и оно отличается от приведенного на рисунке тем, что плоскость колебания располагается перпендикулярно плоскости рисунка. Это колебание также должно быть активным в ИК области, но из-за совпадения энергии и частот двух деформационных колебаний в спектрах будет наблюдаться только из них, тогда как второе будет **вырожденным**.

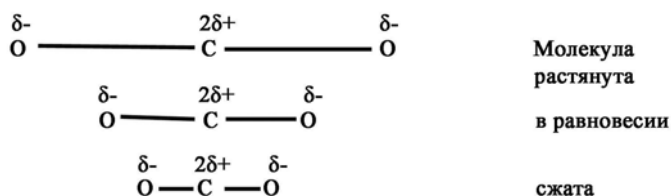


Рис. 12. Симметричное валентное колебание молекулы углекислого газа [2]

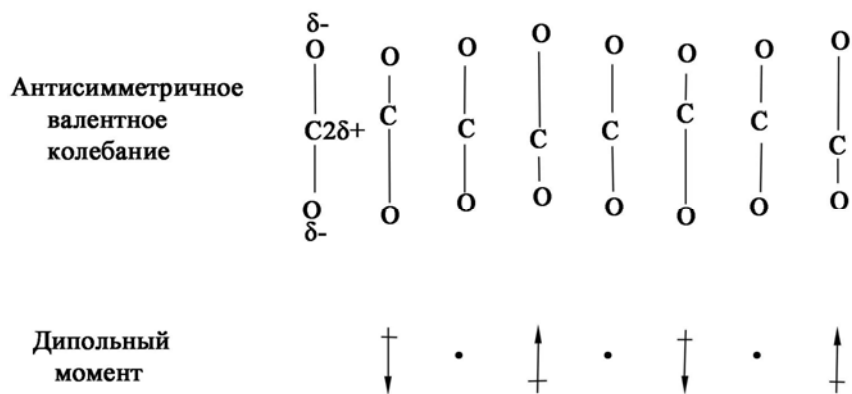


Рис. 13. Изменение дипольного момента при антисимметричном валентном колебании молекулы углекислого газа [2]

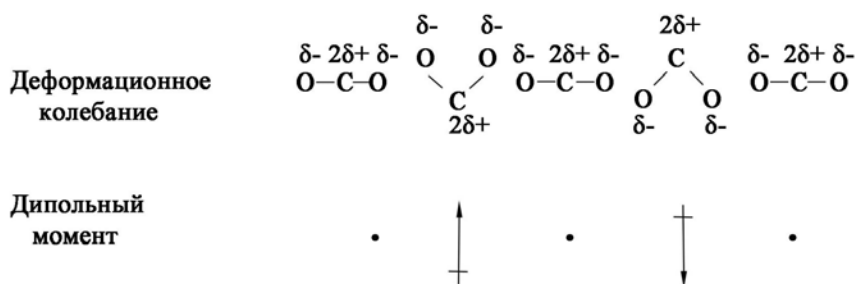


Рис. 14. Изменение дипольного момента при деформационном колебании молекулы углекислого газа [2]

Колебания двухатомных неполярных молекул, например H_2 , O_2 , N_2 , будут неактивными в ИК области, так как при колебании атомов в этих молекулах не происходит изменение дипольного момента самой молекулы. Такие вещества как $NaCl$, KBr , Al_2O_3 проявляют колебания не отдельных атомов, а всей решетки в целом, за счет чего спектр их поглощения фиксируются в низкочастотной ИК области (менее 300 см^{-1}). Этим объясняется их прозрачность для излучения в большей части ИК диапазона.

Молекулы газообразного вещества имеют большую свободу движения, чем молекулы в жидком и твердом состоянии, поэтому на спектрах газов помимо полос колебательных переходов появляются множество узких полос поглощения, вызванные вращательными переходами, проявляется так называемая PQR-структура полос (рис. 15). Наличие на спектре Q-ветви зависит от симметрии колебания.

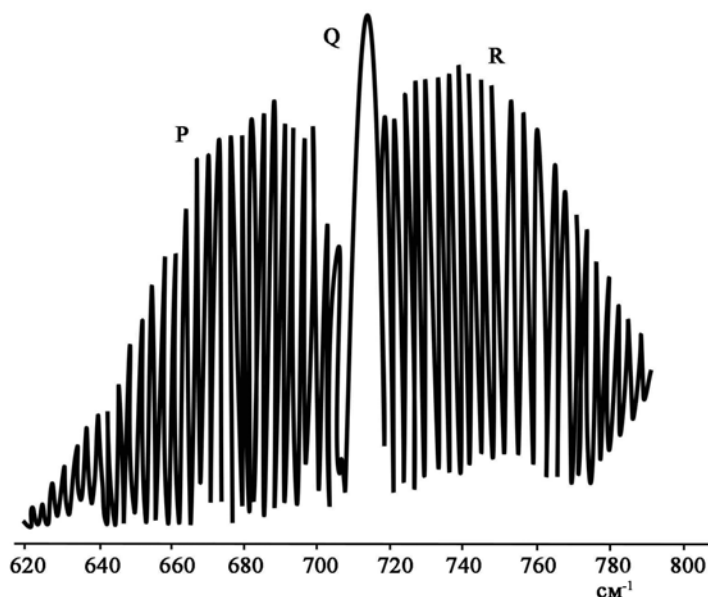


Рис. 15. PQR-структура полосы спектра HCN, обусловленной деформационными колебаниями молекул [2]

Порядок выполнения работы

1. Под руководством преподавателя и в соответствии с инструкциями выполните настройку прибора с помощью опции Collect→Experiment setup (Настройка→Условия эксперимента).
2. Под руководством преподавателя и в соответствии с инструкциями зарегистрируйте однолучевой и двухлучевой спектр атмосферного воздуха внутри прибора с различным разрешением (0,01, 0,1, 1 и 4 см⁻¹). Число сканирований – 32.
3. Под руководством преподавателя поместите в кюветное пространство газовую кювету, заполните ее парами выданной жидкости (воды, этанола, пропанола или бензола) и зарегистрируйте их одно- и двухлучевые спектры.
4. Полученные файлы со спектрами перенести на внешний носитель (диск, флеш-карта), постройте спектры в программе Excel, позволяющей строить точечные диаграммы, и сравните полученные спектры между собой.
5. Сделайте вывод об особенностях регистрации спектров газов и влиянии разрешения прибора на полосы в спектре газов.
6. Подготовьте отчет о проделанной работе, включив в него все полученные спектры, их описание и выводы.

Контрольные вопросы

1. Какие виды колебаний существуют в молекулах? Как определяется количество нормальных колебаний молекулы?
2. Что такое обертона и составные частоты колебаний?
3. Что такое дипольный момент молекулы? Как он изменяется при различных колебаниях молекул воды и углекислого газа?
4. Какие вещества не имеют ИК спектров поглощения?
5. В чем особенности спектров газов?
6. Сколько нормальных колебаний имеют молекулы HCl, OCS (линейная), SO₂ (изогнутая) и C₆H₆?

Лабораторная работа № 3. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ИК СПЕКТРОВ РАЗЛИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ

Цель работы: знакомство с различными приемами пробоподготовки и проведение качественного анализа инфракрасных спектров различных соединений.

Оборудование: ИК Фурье спектрометр Nexus-6700 (или его аналог), документация по спектрометру, приставка НПВО, небольшая емкость с водой, кварц, карбонат кальция (кальцит) или сульфат кальция (гипс).

Теоретическая часть

Инфракрасная спектроскопия является мощным методом идентификации веществ. В качестве препаратов могут использоваться **газообразные** в виде газов или их смеси вещества, **жидкие** в виде растворов, неразбавленной жидкости и «жидкой пленки» и **твердые** в виде спрессованных таблеток с KBr, суспензий, растворов, порошков, пластинок, полированных препаратов. Традиционным для ИК спектроскопии является исследование твердых и жидких веществ в виде растворов. В качестве растворителей используют CCl₄ (в области 625–4000 см⁻¹), C₂Cl₄ (1330–4000 см⁻¹) и CS₂ (625–1330 см⁻¹). Это соединения летучи и крайне токсичны, и их применение требует соответствующих мер предосторожности. Кюветы обычно изготавливают из KBr, NaCl, CaF₂, AgCl и KRS-5 (бромид-иодид таллия, крайне токсичен). Выбор толщины кюветы и концентрации раствора во многом определяется решаемыми задачами. В общем случае для регистрации спектров веществ с сильным поглощением необходимо либо использовать тонкий слой, либо небольшую концентрацию. Толщину кювет (обычно 0,03–0,6 мм), используемых при анализе растворов, можно определить по интерференционной картине. Способ основан на том, что в спектре пустой кюветы наблюдаются интерференционные максимумы и минимумы, возникающие в результате взаимного усиления и ослабления излучения, отраженного от внутренних поверхностей окон кюветы (рис. 16). Толщина кюветы вычисляется по формуле

$$d = \frac{n}{2} \cdot \frac{10}{\nu_1 - \nu_2},$$

где d – толщина, мм; n – количество максимумов; ν_1 и ν_2 – волновые числа, соответствующие крайним максимумам, см^{-1} .

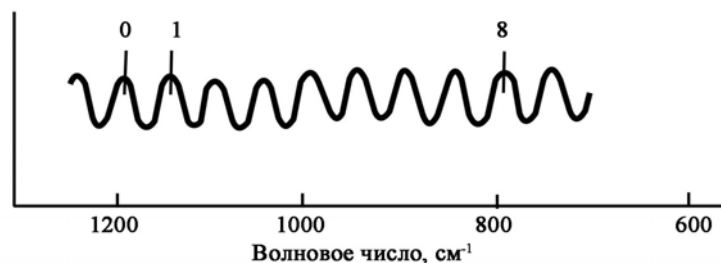


Рис. 16. Интерференционная картина кюветы

Толщина кюветы интерференционная картина, которой показана на рис. 16 будет равняться:

$$d = \frac{8}{2} \cdot \frac{10}{1188 - 790} = 0,1005 \text{ мм.}$$

Для нерастворимых жидкостей и ряда других соединений удобно пользоваться методом «жидкой пленки». Капля исследуемой жидкости зажимается между двумя солевыми пластинами (KBr, NaCl или др.), в результате получается тонкий слой исследуемого вещества. Для исследования смол, лаков и других материалов, растворимых в летучих растворителях, получают тонкие эмульсионные пленки. Тонкий слой раствора, нанесенного на солевое окошко, высушивают при повышенной температуре (обычно используют лампу накаливания), а затем регистрируют спектр образовавшейся пленки. Таким образом, может быть приготовлены спиртовые или водные эмульсии.

Твердые вещества, нерастворимые в обычных растворителях, готовят для исследования методом ИК спектроскопии в виде суспензий в вазелиновом масле или в виде таблеток с KBr. Вазелиновое масло широко используют для приготовления суспензий для регистрации спектров в широком диапазоне частот за исключением областей собственных валентных и деформационных колебаний СН-связей ($2800\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$ и $1350\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$). В этих областях применяют парафиновое, вазелиновое, силиконовое масла. Основная трудность в приготовлении суспензии заключается в получении однородного мелкодисперсного порошка с размером частиц менее длины волны инфракрасного излучения. Для этого небольшое количество вещества (10–20 мг) растирают сначала в агатовой ступке, превращая в тонкий порошок. Далее добавляют каплю вазелинового масла и продолжают растирание до получения однородной массы. Полупрозрачная паста переносится на солевое окошко с помощью шпателя и раздавливается вторым окошком. Для этого можно использовать разборные кюветы (рис. 17).

Когда вещество растерто некачественно, то на спектре появляются значительные искажения полос. Это связано, с тем, что часть потока излучения за-

крыта крупными непрозрачными частицами вещества, а на некоторых участках окошка вещество совсем отсутствует. Другое искажение может быть вызвано эффектом Христиансена, которые заключается в большом изменении показателя преломления образца в окрестности полосы поглощения. Так как количество рассеянного излучения пропорционально квадрату разности показателей преломления образца и матрицы, то образец хорошо пропускает по одну сторону полосы поглощения, там, где показатели преломления близки, и сильно рассеивает излучение по другую сторону полосы. В результате получается асимметричная полоса поглощения (рис. 18). Метод прессования таблеток с КВг впервые был предложен в 1952 г. Шмидтом и Стимсоном. Он заключается в тщательном перемешивании тонкоизмельченного образца с порошком КВг (или другим галогенидом щелочного металла) с последующим прессованием смеси в пресс-форме под давлением порядка $10\text{--}12\text{ т/см}^2$. Для избавления от воды порошок КВг предварительно высушивают, а в пресс-форме создают повышенную температуру и пониженное давление (низкий вакуум). Обычно порошок засыпают в специальную цилиндрическую обойму в пресс-форме, после чего в течение 20–30 мин откачивают воздух с одновременным нагревом.

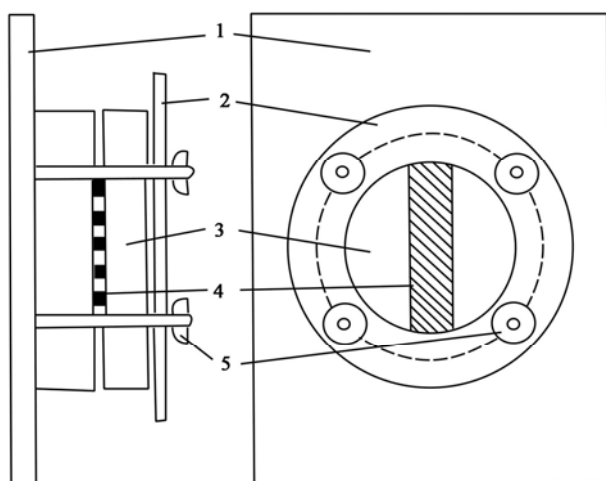


Рис. 17. Обычная кювета и держатель: 1 – задняя пластина оправы; 2 – передняя пластина оправы; 3 – солевого окошки; 4 – слой суспензии; 5 – шпильки с винтовой резьбой [3]



Рис. 18. Эффект Христиансена в ацетате ртути (суспензия в вазелиновом масле) [8]

После чего производят прессование с плавным увеличением давления, затем также плавным его снижением. В результате получается полупрозрачная таблетка толщиной около миллиметра с однородным распределением исследуемого вещества.

Метод прессования обладает рядом преимуществ по сравнению с методом суспензий. Во-первых, это отсутствие полос поглощения других веществ (растворителей), во-вторых, возможность контроля массы навески и концентрации образца, и, соответственно, возможность проведения количественных анализов.

В-третьих, удобство хранения образцов в форме таблеток в эксикаторе и повторного их использования. Однако имеются и недостатки, связанные с изменением кристаллической структуры или состава образца при истирании и нагреве. Нарушение кристалличности при чрезмерном истирании характерно для веществ, обладающих полиморфизмом и непрочной кристаллической решеткой. Нагрев аморфных веществ нередко приводит к их кристаллизации. Кроме того, может иметь место частичный или полный ионный обмен между веществом и KBr.

Для получения ИК спектров поглощения газов используют специальные газовые кюветы. Они состоят из трубки длиной 5–10 см, на торцах которой закреплены солевые окошки. Трубка имеет несколько патрубков для откачки воздуха и заполнения газом. Обычно сначала из газовой кюветы вакуумным насосом откачивают воздух, а затем заполняют ее парами исследуемого газа до необходимого давления. В виду того, что интенсивность полос поглощения молекул газа зависит как от парциального давления исследуемого газа, так и от общего давления в кювете, для создания одинакового общего давления используют инертные газы (аргон, азот). В таком случае возможно проведение количественных измерений. Для увеличения оптического пути, и, соответственно, чувствительности используют кюветы с многократным прохождением излучения через вещество (многоходовые кюветы). Это позволяет достигнуть величины оптического пути до 120 метров без существенных увеличений размеров кюветы.

Физическая основа метода нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) заключается в использовании сложного поведения светового луча на границе оптически более плотной и оптически менее плотной сред (рис. 19). При нормальном падении луча на границу раздела (луч a) излучение частично поглощается, а частично отражается. Доля отраженного излучения R выражается следующим уравнением:

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2},$$

где n_1 и n_2 – показатели преломления двух сред у границы раздела.

При угле, отличном от нулевого (луч b), преломленный луч b' выйдет из среды под углом φ согласно закону Снеллиуса:

$$n_1 \sin \theta = n_2 \sin \varphi.$$

Луч c ведет себя аналогичным образом. При увеличении угла падения (θ) до некоторой величины θ_c угол φ достигает 90° , и излучение не проникает через границу раздела.

Угол θ_c называется критическим углом, при $\theta \geq \theta_c$ происходит полное внутреннее отражение. Критический угол вычисляется по формуле

$$\theta_c = \arcsin \frac{n_2}{n_1}.$$

Хотя на границе раздела и происходит полное внутреннее отражение, излучение все же проникает на некоторую глубину в оптически менее плотную сре-

ду (рис 20). Это проникающее излучение, называемое затухающей волной, может частично поглощаться образцом в точке, где происходит отражение. Коэффициент отражения R становится меньше единицы вследствие поглощения света в слое, а величина ослабления $A=1-R$ отражённой волны зависит от поляризации падающей волны и пропорциональна показателю поглощения второй среды. Интенсивность отраженного излучения зависит от показателей преломления двух сред, угла падения излучения и площадь образца, число отражений, а его спектр аналогичен спектру пропускания изучаемого вещества.

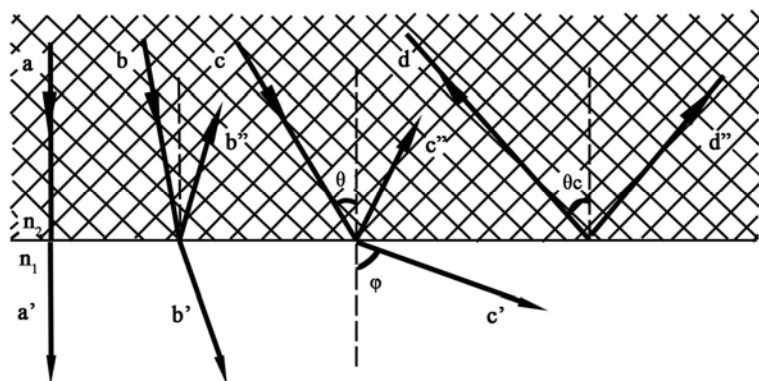


Рис. 19. Ход светового луча, выходящего из оптически более плотной среды (n_2) в менее плотную (n_1) под различными углами к границе раздела [8]

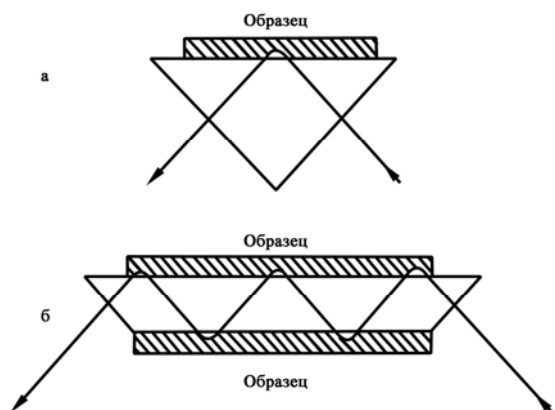


Рис. 20. Схема нарушенного полного внутреннего отражения в случае однократного отражения (а) и элемента многократного отражения (б) [8]

Это послужило основой для развития метода спектроскопии НПВО, имеющей ряд преимуществ перед традиционными методами исследования спектров поглощения и отражения. Особенно эффективен метод НПВО для исследований поверхностных оптических свойств объектов, а также для сильно поглощающих сред.

Метод нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) практически не требует предварительной подготовки образцов и позволяет проводить измерения твердых и жидких веществ. Для получения спектра образец прижимается к рабочей поверхности элемента НПВО (или МНПВО). Эти элементы изготавливают из материала с высоким показателем преломления (AgCl , KRS-5 , алмаз, Si , Ge). Материал должен быть прозрачным в ИК области, прочным, поддаваться полировке до высокого класса и быть химически инертным. В качестве образцов могут выступать жидкости, инертные по отношению к материалу рабо-

чего элемента НПВО, и твердые вещества, измельченные для большей площади контакта.

Спектр любого вещества, полученный с использованием одной из описанных методик, имеет уникальный вид, что позволяет идентифицировать данное вещество. Функциональные группы атомов, частоты колебаний которых находятся приблизительно в одинаковой части ИК диапазона, независимо от того, в какой молекуле и веществе находится эта группа атомов, называется характеристическими группами. Соответственно эта группа имеет характеристические частоты.

Характеристические частоты для характеристических групп для разных соединений близки, но не совпадают точно. Это объясняется разным строением молекул, что влияет на силовые постоянные связей и приведенные массы. В табл. 1 представлены интервалы для значений волновых чисел для валентных колебаний групп X–H.

Таблица 1

Характеристические частоты валентных колебаний групп X–H [5]

Характеристическая группа	C–H	N–H	O–H	Si–H	P–H	S–H
Волновое число, см ⁻¹	2850–3100	3300–3400	3600	~ 2300	~ 2400	~ 2500

Из таблицы видно закономерное увеличение частоты колебаний для элементов 2-го периода от C–H к O–H, обусловленное увеличением силовой постоянной (упрочнение связи и ее полярности). Приведенная масса ввиду небольшой атомной массы водорода по сравнению с массой оставшегося фрагмента во всех случаях близка к 1. При переходе вниз к аналогам по подгруппе энергии связи и силовые постоянные существенно уменьшаются из-за увеличения ковалентных радиусов (от C к Si, от N к P, от O к S), что приводит к существенному понижению частот валентных колебаний на 700–1000 см⁻¹.

В табл. 2 представлены волновые числа, соответствующие колебаниям наиболее часто встречающихся анионов в составе минералов.

Порядок выполнения работы

1. Ознакомьтесь с приставкой для регистрации спектров НПВО.
2. Под руководством преподавателя и в соответствии с инструкциями выполните соответствующую настройку прибора с помощью опции Collect→Experiment setup (Настройка→Условия эксперимента).
3. Под руководством преподавателя и в соответствии с инструкциями на рабочем месте зарегистрируйте инфракрасный спектр НПВО жидкой воды и выданного твердого вещества (кварца, карбонат или сульфат кальция) в виде порошка.
4. Полученные файлы со спектрами перенесите на внешний носитель (диск, флеш-карта), постройте спектры в программе Excel и сравните их с эталонными спектрами из библиотеки спектров или базы данных (RRUFF, NIST, и др.).

5. Сделайте вывод об особенностях регистрации спектров НПВО на примере спектра воды.

6. Подготовьте отчет о проделанной работе, включив в него все полученные спектры, их описание и выводы.

Таблица 2

Характеристика основных колебаний наиболее часто встречающихся анионов в составе минералов, см^{-1} [5]

Анион	Волновое число			
	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
$(\text{NO}_3)^-$	1350–1380	815–840	—	—
$(\text{CO}_3)^{2-}$	1410–1450	860–880	680–740	—
$(\text{BO}_3)^{3-}$	1150–1300	900–1050	660–780	—
$(\text{SO}_4)^{2-}$	—	1000–1250	610–650	450
$(\text{MoO}_4)^{2-}$	810–950	400–450	320	—
$(\text{PO}_4)^{3-}$	—	1000–1100	780–830	500–650
$(\text{VO}_4)^{3-}$	730–1150	450–480	350	—
$(\text{SiO}_4)^{4-}$	900–1100	—	740–830	400–500

Контрольные вопросы

1. В каком виде могут быть препараты для регистрации ИК спектров? Какие материалы и почему используются в качестве кювет и растворов?

2. Как можно определить толщину кюветы по интерференционной картине?

3. В чем заключаются особенности в методах «жидких» пленок, суспензий и таблеток KBr?

4. Какова физическая основа метода НПВО? Какие преимущества у данного метода по сравнению с другими?

5. Что такое характеристические группы? Что влияет на положение характеристических полос в различных молекулах?

Лабораторная работа № 4. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ИК СПЕКТРОВ ВЕЩЕСТВ

Цель работы: изучение закона Бугера – Ламберта – Бера и проведение количественных расчетов с использованием моделирования спектров.

Оборудование: ИК Фурье спектрометр Nexus-6700 (или его аналог), документация по спектрометру, инструкция по изготовлению суспензий и таблеток с KBr, пресс-форма, KBr, весы.

Теоретическая часть

Инфракрасная спектроскопия при определенных условиях позволяет провести количественную оценку сложных веществ и их смесей. В основе методов

количественной оценки лежит закон Бугера – Ламберта – Бера, первоначально независимо экспериментально установленный Бугером и Ламбертом и связывающий поглощение образца с его толщиной. Согласно ему, каждый слой равной толщины поглощает постоянную часть энергии излучения, проходящего через него. Для однородного вещества математическая запись этого закона имеет вид

$$-\frac{dI}{d\,d} = \mu_l I,$$

где I – интенсивность (энергия) излучения, d – единица толщины. Множитель μ_l – константа пропорциональности, связанная с поглощательной способностью образца.

В интегральной форме это соотношение имеет вид

$$\ln \frac{I_0}{I} = \mu_l d$$

где I_0 – интенсивность падающего излучения, I – интенсивность прошедшего излучения. Соотношение между поглощением монохроматического света веществом и его концентрацией в гомогенной среде было сформулировано Бером. Он установил, что поглощение света частицами вещества пропорционально их концентрации c :

$$-\frac{dI}{dc} = \mu_l I$$

или

$$\ln \frac{I_0}{I} = \mu_c c.$$

Объединяя эти соотношения, можно записать закон Бугера – Ламберта – Бера:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon c d = A,$$

где ε – коэффициент молярного поглощения, $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; c – концентрация, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$; d – толщина слоя, см ; A – оптическая плотность. Можно заметить, что в данном случае используется десятичный логарифм, что является более удобным.

Согласно закону Бугера – Ламберта – Бера при фиксированной толщине слоя оптическая плотность линейно зависит от концентрации вещества, что и позволяет легко проводить количественный анализ. Наблюдаемые отклонения от линейной зависимости связаны с межмолекулярными взаимодействиями компонентов смеси (раствора), включая специфические (ассоциация, водородная связь) и химические взаимодействия или инструментальные особенности. Значительную роль играют эффекты отражения и рассеяния излучения. Поэтому при проведении количественного анализа всегда по эталонам проводится проверка выполнения закона и строятся градуировочные графики.

Закон Бугера – Ламберта – Бера хорошо выполняется в случае растворов, однако в случае твердых веществ имеется ряд трудностей. Одна из них обу-

словлена зависимостью оптической плотности от однородности образца (порошка) и размера частиц. Наряду с изменением интенсивности полос в ИК спектре может происходить также их сдвиг по частоте (волновому числу). Причина этого явления заключается в том, что наблюдаются главным образом поверхностные, а не объемные колебания, и именно они чувствительны к диэлектрической постоянной окружающей среды. Поэтому неравномерное распределение поглощающих частиц из-за слишком большого размера или изменение распределения частиц по размерам от одного образца к другому приводит к аномальной интенсивности полос.

Количественный анализ суспензий по ИК спектрам можно выполнить, вводя **внутренний стандарт**. На практике это означает смешивание навески исследуемого образца с известным количеством вещества, имеющего легко измеряемую полосу поглощения, и сравнение относительных оптических плотностей полос, которое не зависит от толщины образца. В качестве внутренних стандартов используются карбонат кальция, азид натрия, *d*-аланин, роданид свинца и калия, нафталин. Роданиды имеют сильную полосу поглощения около 2100 см^{-1} , которая обычно не перекрывается с полосой поглощения образца.

Спектр вещества состоит из множества полос, некоторые из них могут перекрываться. Для разделения спектра на составляющие применяют компьютерное моделирование. Сущность моделирования заключается в подборе минимального числа линий, необходимых для характеристики спектра, причем каждая из этих линий должна иметь физический смысл. При моделировании ИК спектров в основном используют линии Гаусса и линии Лоренца (рис. 21). Математические они описываются следующими уравнениями:

$$\text{линия Гаусса} - \quad y = a_0 \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{x - a_1}{a_2}\right)^2\right);$$

$$\text{линия Лоренца} - \quad y = \frac{a_0}{1 + \left(\frac{x - a_1}{a_2}\right)^2},$$

где a_0 – амплитуда пика, a_1 – центр пика, a_2 – ширина пика.

Современные компьютерные программы позволяют в автоматическом режиме «подогнать» параметры (a_0 , a_1 , a_2) составляющих линий, чтобы отклонение вычисленного спектра от зарегистрированного было минимальным. Для примера можно рассмотреть спектр кварца в области $3000\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ (рис. 22). Эта область отвечает колебаниям молекулярной воды и ОН-группам.

Каждая из семи линий, использованных для моделирования этого спектра, имеет свою интерпретацию. Линии с максимумами в области 3200 см^{-1} (линия 1) и 3300 см^{-1} (линия 3) относятся к обертонам и составным частотам колебания связи Si–O в решетке кварца. Полосы 3220 см^{-1} (линия 2) и 3410 см^{-1} (линия 5) приписаны соответственно к симметричным (ν_1) и к антисимметричным (ν_3) валентным колебаниям связи О–Н в молекулах воды. Узкая полоса с максимумом

3378 см^{-1} (линия 4) связана с колебаниями группировок Al–ОН в решетке кварца. Полосы 3600 см^{-1} и 3740 см^{-1} относятся, соответственно, к симметричным и антисимметричным колебаниям ОН–групп в силанольных группировках Si–ОН. Используя интенсивности соответствующих линий и коэффициенты экстинкции, можно вычислить концентрацию молекулярной воды и ОН групп.

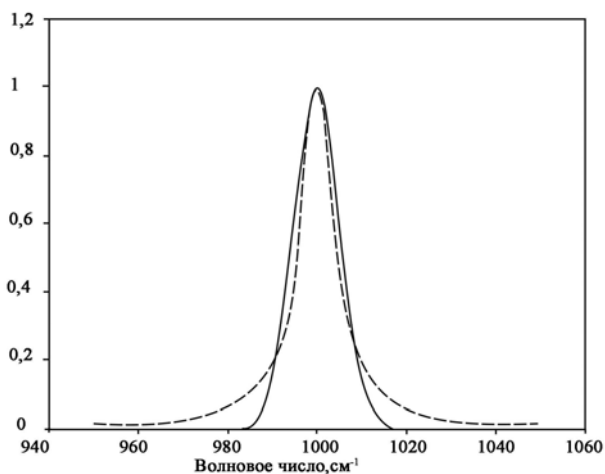


Рис. 21. Вид функции Гаусса (сплошная линия) и Лоренца (пунктирная линия).
 $a_0 = 1$; $a_1 = 1000$; $a_2 = 5$

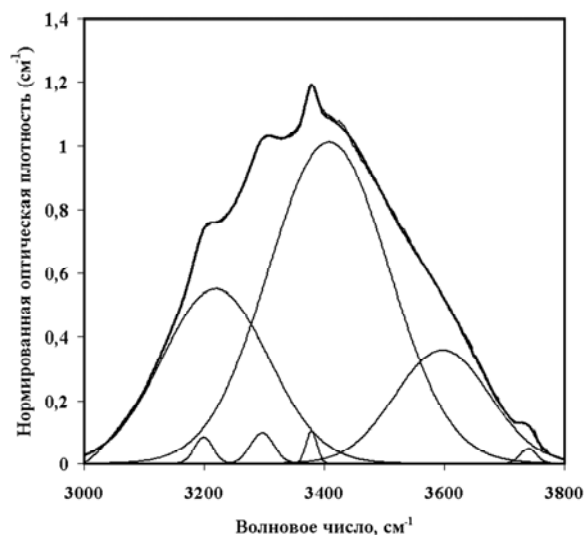


Рис.22. Пример моделирования ИК спектра кварца в «водной» области

Необходимо отметить, что закон Бугера – Ламберта – Бера выполняется не только для линейной интенсивности (оптической плотности) полосы, но и для ее интегральной интенсивности (площади), но с использованием соответствующего коэффициента экстинкции. Площадь полосы в меньшей степени зависит от внешних факторов по сравнению с линейной интенсивностью, и ее использование при количественной оценке вещества позволяет увеличить точность расчетов.

Порядок выполнения работы

1. Под руководством преподавателя по предлагаемой инструкции ознакомьтесь с методикой приготовления суспензии исследуемого вещества и таблетки с KBr.
2. Приготовьте три смеси из карбоната или сульфат кальция с разным известным их содержанием (20–80, 50–50 и 80–20) и изготовьте из нее суспензии или таблетки к KBr.
3. Под руководством преподавателя и в соответствии с инструкциями выполните соответствующую настройку прибора с помощью опции Collect→Experiment setup (Настройка→Условия эксперимента) и запишите инфракрасные спектры подготовленных суспензий или таблеток.

4. Полученные файлы перенести на внешний носитель (диск, флеш-карта), постройте спектры и сравните их с эталонными спектрами из библиотеки спектров или базы данных (RRUFF, NIST, и др.).

5. Произведите обработку зарегистрированных спектров (базовая линия, моделирование с использованием линий лоренцевской или гауссовской формы, оптическая плотность полос) и анализ относительных содержаний составляющих в спектре смеси.

6. Постройте градуировочный график для каждого вещества, отображающий зависимость интенсивности основных полос поглощения от содержания этого вещества в смеси.

7. Сделайте вывод об особенностях проведения количественного анализа вещества методом ИК спектроскопии.

8. Подготовьте отчет о проделанной работе, включив в него все полученные спектры, их описание, градуировочный график и выводы.

Контрольные вопросы

1. В чем заключается закон Бугера – Ламберта – Бера? Запишите его математическое выражение.
2. Каковы причины отклонений от закона Бугера – Ламберта – Бера?
3. Как используется метод внутреннего стандарта?
4. Что такое моделирование ИК спектров? Какие виды спектральных линий применяются при моделировании?

Лабораторная работа № 5. УСТРОЙСТВО И ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ СПЕКТРОМЕТРОВ КР

Цель работы: изучение физических явлений, лежащих в основе спектроскопии комбинационного рассеяния света, устройства и принципа работы спектрометров КР и отработка техники проведения измерений на спектрометре КР с микроскопом.

Оборудование: спектрометр КР INR320 (или его аналог) с микроскопом, документация по спектрометру, тонкая пленка полистирола.

Теоретическая часть

При прохождении пучка света через среду всегда происходит его рассеяние. Рассеянный свет, состоящий преимущественно из излучения той же частоты, что и падающий, дополнительно содержит малую долю излучения других дискретных частот, больших и меньших исходной. Опыты по исследованию рассеяния света в конденсированных средах были начаты с 1926 г. в Москве Г.С. Ландсбергом и Л.И. Мандельштамом. Одним из объектов исследований был кристаллический кварц, в качестве источника возбуждающего излучения применялись интенсивные линии ртутной лампы, выделенные из спектра газо-

вого разряда с помощью абсорбционных светофильтров. В результате этих опытов было установлено, что действительно в спектре рассеянного света присутствует слабое излучение, частота которого сдвинута по отношению к частоте первичного, возбуждающего излучения. При этом оказалось, что в спектре имеется несколько симметричных относительно частоты возбуждающего излучения спутников с большими и меньшими частотами, чем у исходного излучения. Такой тип рассеяния был назван ими комбинационным рассеянием света.

В 1928 г. аналогичные опыты по изучению рассеяния света в жидкостях выполняли индийские физики Ч. Раман и К. Кришнан. В первых опытах индийские ученые использовали в качестве источника возбуждающего излучения солнечный луч. Применяя определенные комбинации абсорбционных светофильтров, они пришли к выводу, что в часть рассеяния света в жидкостях сопровождается сдвигом частоты. Результаты своих экспериментов они интерпретировали как проявление оптического аналога эффекта Комптона. Явление в дальнейшем было названо раман-эффектом, и за его открытие в 1930 г. Ч. Раман был удостоен Нобелевской премии.

Согласно квантовой теории, излучение частоты ν рассматривается как поток частиц (фотонов), обладающих энергией $h\nu$, где h – постоянная Планка. При столкновениях с молекулами фотоны рассеиваются, и, если рассеяние полностью упругое, они отклоняются от направления своего движения, не изменяя энергии. На приемник, установленный под прямым углом к направлению падающего пучка, будут при этом попадать фотоны с энергией $h\nu$, т. е. излучение частоты ν , так называемое рэлеевское. В тоже время при столкновении может произойти обмен энергией между фотоном и молекулой, такие столкновения называются неупругими. Молекула при этом может либо приобрести, либо потерять часть своей энергии в соответствии с правилами квантования (рис. 23).

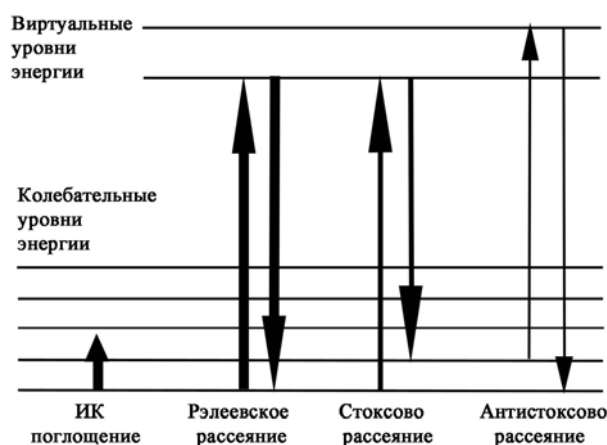


Рис. 23. Энергетические уровни и отнесение переходов видам излучения

При этом ее энергия может измениться на величину ΔE , соответствующую разности энергий двух разрешенных ее состояний. Другими словами, величина ΔE должна быть равна изменению колебательной и (или) вращательной энергий молекулы. Если молекула приобретает энергию ΔE , то после рассеяния фо-

тон будет иметь энергию $h\nu - \Delta E$ и, соответственно, частоту излучения $\nu - \Delta E / h$. И наоборот, если молекула теряет энергию ΔE , то частота рассеяния излучения будет равна $\nu + \Delta E / h$.

Излучение, рассеянное с частотой, меньшей, чем у падающего света, называется стоксовым излучением, тогда как излучение с большей частотой называется антистоксовым. Первое из них сопровождается увеличением энергии молекулы, которое при выполнении определенных правил отбора может произойти всегда, а второе вызывает уменьшение ее энергии, что может иметь место только тогда, когда молекула уже находилась в возбужденном колебательном или вращательном состоянии. Поэтому обычно стоксово излучение намного более интенсивно, чем антистоксово (рис. 24).

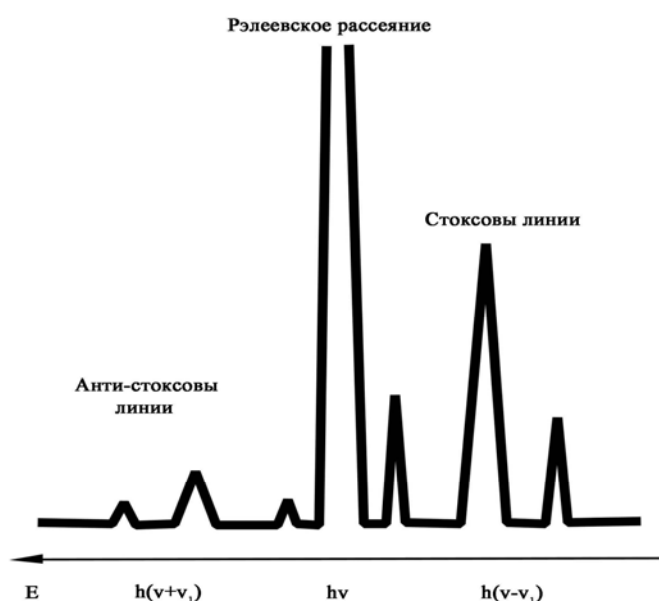


Рис. 24. Типичный спектр комбинационного рассеяния

Как рэлеевское, так и комбинационное рассеяние света являются относительно неэффективными процессами. В виде рэлеевского рассеяния проявляется около одной тысячной части падающего света, и только около одна миллионная часть – в виде комбинационного рассеяния. Поэтому эксперименты по рассеянию света требуют очень интенсивных источников излучения, и необходимую интенсивность обеспечивают лазеры (~ 100 мВт).

Атом или молекула, приобретая избыточную энергию при поглощении кванта света, могут потерять ее как при столкновениях с другими частицами, так и путем излучения всей энергии кванта или ее части. Имеется два разных типа излучательных процессов. Первый из них – спонтанное излучение, являющееся следствием нестабильности возбужденных состояний: «пожив» некоторое время в таком состоянии, атом или молекула сами по себе переходят в основное или более низкое возбужденное состояние. Помимо спонтанного может происходить и вынужденное излучение, т.е. излучение, которое стимулируется воздействием самой электромагнитной волны на возбужденную частицу. Можно показать, что вынужденное излучение является попросту процессом, обратным поглощению. Вероятность поглощения одного кванта пропорциональна числу

квантов с частотой, равной частоте перехода, в окрестности поглощающего объекта (каждый из этих квантов может им поглотиться). Аналогично вероятность вынужденного излучения также пропорциональна числу квантов резонансной частоты. Естественно, что, как и поглощение, вынужденное излучение представляет собой резонансный процесс.

Существенным отличием вынужденного излучения от спонтанного, происходящего в произвольных направлениях в случайные моменты времени, является его полное совпадение по направлению, фазе и частоте с вынуждающим излучением – вынужденное и вынуждающее излучения когерентны. Поскольку вероятности вынужденного излучения и поглощения равны, а в равновесии при любой температуре населенность верхнего состояния всегда меньше населенности нижнего, то в обычных (равновесных) условиях суммарный эффект всегда состоит в поглощении излучения. Но если тем или иным способом привести вещество в такое состояние, когда верхний по энергии уровень будет более населен, чем нижний, то поглощение может уступить место усилению. В такой (инверсной) среде интенсивность пучка излучения будет все время каскадно возрастать из-за того, что вынужденное излучение ничем не отличается от вынуждающего. Это усиление исходного излучения отражено в названии соответствующего устройства, генерирующего когерентную электромагнитную волну – лазер (аббревиатура английского выражения «light amplification by stimulated emission of radiation» – усиление света вынужденным излучением).

Лазер содержит три основных компонента: активную среду, в которой создается инверсия населенностей; систему накачки, создающую инверсию; резонатор, обеспечивающий положительную обратную связь, необходимую для генерации когерентного излучения из спонтанно излученного фотона. В оптическом диапазоне простейшим резонатором являются два параллельно расположенных плоских зеркала, обеспечивающие многократное прохождение световым пучком активной среды. Инверсия в активной среде достигается различными способами, но в твердотельных и жидкостных лазерах используется главным образом оптическое возбуждение. В этом случае необходимо участие по крайней мере трех энергетических уровней (рис. 25). За счет поглощения света накачки происходит переход из основного состояния 1 в возбужденное состояние 2.

Если наряду с переходом с уровня 2 в основное состояние возможен также переход с этого же уровня в некоторое метастабильное, имеющее большое время жизни, состояние 3, то в последнем может быть достигнута населенность, большая, чем населенность основного состояния. В результате может возникнуть лазерная генерация на переходе 3–1. Примером лазера, работающего по трехуровневой схеме, является рубиновый лазер. Свет мощной газоразрядной лампы, охватывающей в виде спирали рубиновый стержень, переводит ионы хрома в возбужденное электронное состояние. Под влиянием безызлучательных процессов они быстро релаксируют в метастабильное состояние, отстоящее от основного на $14\,000\text{ см}^{-1}$. Лазерная генерация осуществляется на переходе из этого состояния в основное; переходу соответствует длина волны

690 нм. Ввиду того, что для достижения генерации требуется высокая мощность ламповой накачки, а в результате генерации опять заселяется основное состояние, рубиновый лазер может работать только в импульсном режиме.

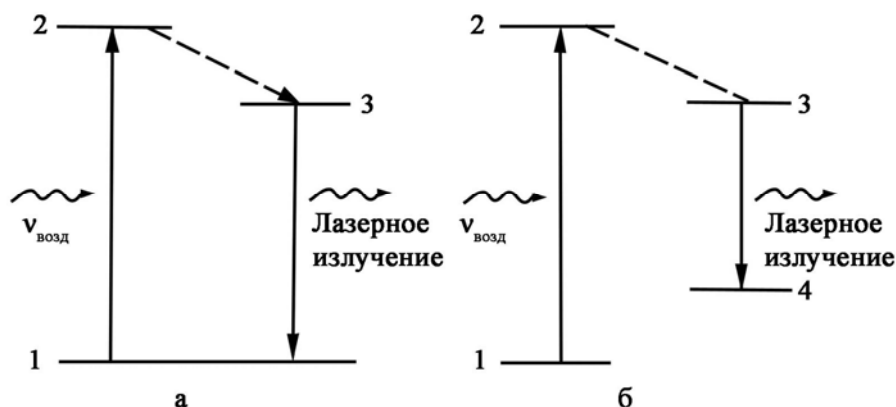


Рис. 25. Трехуровневая (а) и четырехуровневая (б) схемы возбуждения лазерной генерации [2]

Значительно легче достигаются условия лазерной генерации в активных средах, работающих по четырехуровневой схеме. В этом случае (рис. 25 б), генерация возникает на переходе из состояния 3 в более низколежащее, но отличное от основного, состояние 4. Такая схема особенно привлекательна тогда, когда уровни 3 и 4 отвечают энергетическим состояниям совершенно другой молекулы. Например, в газовом гелий-неоновом лазере первоначально возбуждаются атомы гелия (с уровня 1 на уровень 2), а затем при столкновениях они передают свое возбуждение атомам неона, у которых случайно одно из возбужденных состояний имеет энергию, практически совпадающую с энергией возбуждения гелия, что делает возможным резонансный перенос энергии. Гелий-неоновый лазер возбуждается электрическим разрядом и может работать в непрерывном режиме.

Схема спектрометра КР представлена на рис. 26. Существует два основных варианта оптической схемы, соответствующие 90° и 180° геометрии в направлении потоков от лазера к образцу и от образца к монохроматору. В большинстве случаев в спектрометрах КР используются обычные монохроматоры для видимой области спектра со сменными дифракционными решетками (рис. 27). В качестве приемника излучения (детектора) в спектроскопии КР в настоящее время используются CCD-камеры позволяющие одновременно регистрировать широкий диапазон частот (волновых чисел). Спектры КР принято изображать в координатах интенсивность излучения – рамановский сдвиг. Сдвиг выражается в обратных сантиметрах и характеризует смещение положения линии относительно частоты лазера – рэлеевской линии, сдвиг которой принимается за 0 см^{-1} .

Применение лазеров, имеющих небольшой диаметр пучка (несколько мкм), позволяет использовать спектроскопию КР в микроварианте. Излучение от He-Ne лазера по оптоволокну поступает на входную щель микроскопа, затем системой зеркал фокусируется на образце. Рассеянное излучение поступает на выходную щель микроскопа и по оптоволокну доходит до входной щели монохроматора с детектором.

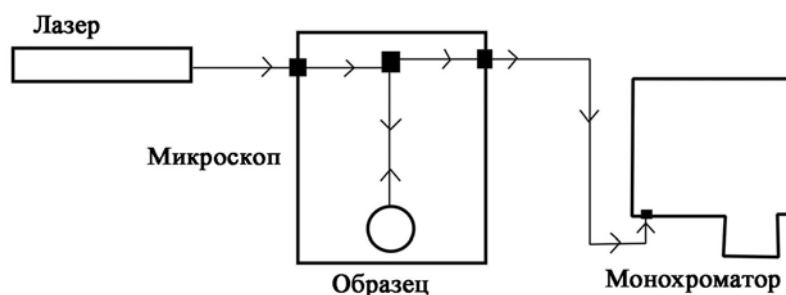


Рис. 26. Схематическое представление КР спектрометра

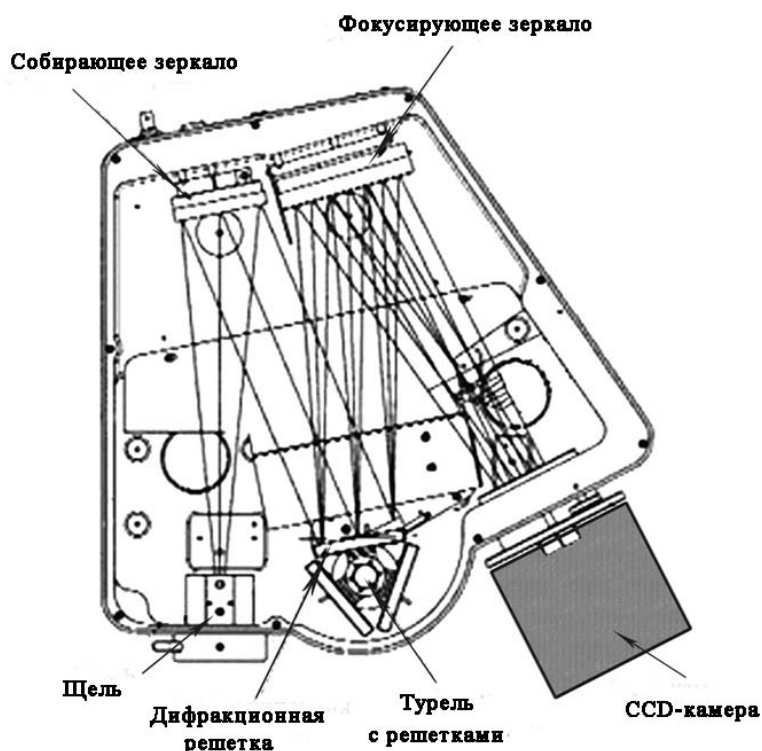


Рис. 27. Схема монохроматора iHR320

Порядок выполнения работы

1. По инструкции к прибору ознакомьтесь с устройством спектрометра КР iHR320 с микроскопом Olympus. Зарисуйте его оптическую схему и спишите основные характеристики. Найдите в инструкции к прибору описание основных элементов спектрометра, запишите их основные характеристики.

2. На компьютере загрузите (или активируйте) программу SpecLab. Ознакомьтесь с ее внешним видом. Спишите название основных ее функций (опций), найдите их описание в инструкции к прибору и спишите их назначение и особенности. Освойте порядок работы с программным обеспечением.

3. Под руководством преподавателя и в соответствии с инструкциями выполните настройку прибора с помощью опции Experiment setup. Для этого установите область спектра, время и количество сканирований.

4. Под руководством преподавателя и в соответствии с инструкциями для проверки градуировки прибора выполните регистрацию спектра КР тонкой

пленки полистирола и сравните его с ИК спектром этого вещества из библиотеки спектров или базы данных (RRUFF, NIST, и др.).

5. Сделайте вывод об особенностях регистрации спектров КР.

6. Подготовьте отчет о проделанной работе, включив в него все полученные спектры, их описание и выводы.

Контрольные вопросы

1. Что такое рэлеевское и комбинационное рассеяние света? Каково их физическая природа?

2. Какие части рассеянного излучения называются стоксово и антистоксово?

3. В чем заключается принцип работы лазера? Для чего они используются в КР спектроскопии?

4. Какие основные компоненты КР спектрометра?

5. Вычислить длину волны линии с рамановским сдвигом 1100 см^{-1} при длине волны лазера $632,8\text{ нм}$.

Лабораторная работа № 6. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ СПЕКТРОВ КР ВЕЩЕСТВ

Цель работы: освоение основных методов пробоподготовки для спектроскопии КР и изучение взаимосвязи ИК спектроскопии и спектроскопии КР при исследовании вещества.

Оборудование: спектрометр КР INR320 (или его аналог) с микроскопом, документация к спектрометру, бензол, кювета для жидкостей.

Теоретическая часть

Появление комбинационного рассеяния света при взаимодействии с веществом связано с поляризуемостью молекулы. Если поместить молекулу в постоянное электрическое поле, то положительно заряженные ядра будут смещаться в одну сторону, а электроны – в другую, и молекула деформируется. Такое смещение и разделение центров зарядов приведет к образованию наведенного электрического дипольного момента, молекула поляризуется. Величина наведенного дипольного момента p зависит как от напряженности приложенного поля E , так и от того, насколько легко молекула под действием поля деформируется, от ее поляризуемости:

$$\vec{p} = \beta \vec{E},$$

где β – поляризуемость молекулы.

Поляризуемость двухатомной молекулы водорода H_2 (рис. 28 а) анизотропна, т.е. образующие связь электроны легче смещаются в поле, направленном вдоль оси молекулы, чем в поперечном поле. Можно показать экспериментально, что при заданной напряженности приложенного электрического поля наведенный дипольный момент вдоль оси молекулы примерно вдвое больше, чем в

поперечном направлении. Для других направлений поля наведенный дипольный момент принимает промежуточные значения. Наиболее удобно поляризуемость в разных направлениях изображать с помощью эллипсоида поляризуемости (рис. 28 б).

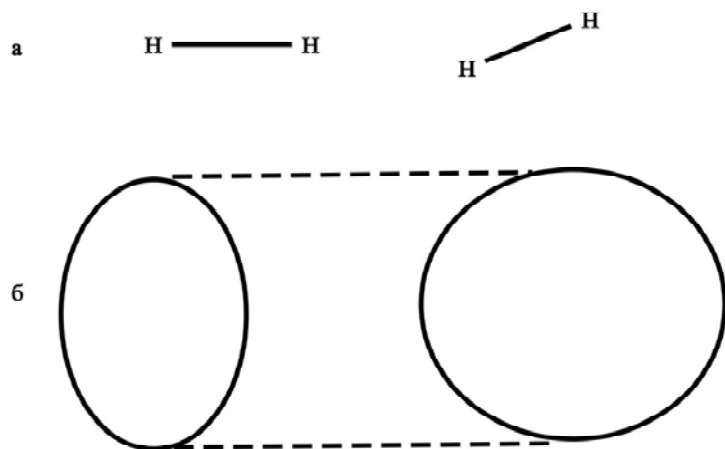


Рис. 28. Вид молекулы водорода и ее эллипсоида поляризуемости в двух взаимно перпендикулярных направлениях [2]

Эллипсоид поляризуемости это трехмерная поверхность, расстояние от которой до электрического центра молекулы (в данном случае совпадающего с центром тяжести) пропорционально $1/\sqrt{\alpha_i}$, где α_i – поляризуемость вдоль направления, проходящего через точку i на поверхности и электрический центр молекулы. Таким образом, в направлении наибольшей поляризуемости ось эллипсоида получается наименьшей, и наоборот.

Поскольку поляризуемость двухатомной молекулы во всех направлениях поперек оси молекулы одинакова, то сечение эллипсоида в этом направлении есть круг. Все двухатомные молекулы, например CO, HCl, а также линейные многоатомные молекулы, например CO₂, и т.д., характеризуются эллипсоидами поляризуемости примерно одинаковой формы, отличаясь друг от друга длинами большой и малой осей.

Если молекула низкосимметрична или асимметрична, то обычно будут активны все колебания в комбинационном рассеянии. Но когда молекула достаточно симметрична, то активность определяется изменением поляризуемости при колебаниях, аналогично изменению дипольного момента в ИК спектроскопии.

Эллипсоид поляризуемости молекулы воды представлен на рис. 29. Три типа нормальных колебаний этой молекулы: ν_1 , ν_2 , ν_3 , соответственно симметричное валентное, деформационное и антисимметричное валентное.

При симметричном валентном колебании (рис. 29 а) молекула увеличивается или уменьшается в размерах как целое: когда связь растянута, образующие ее электроны несколько слабее связаны с ядрами, и связь становится более поляризуемой.

Поэтому следует ожидать, что при растяжении связей эллипсоид поляризуемости H_2O уменьшится в размерах, а при сжатии увеличится, оставаясь при этом неизменным по форме. С другой стороны, при деформационном колебании (рис. 29 б) сильнее изменяется именно форма эллипсоида. Так, если представить себе колебания очень большой амплитуды, то в одном крайнем положении (левом) молекула примет почти линейную конфигурацию с горизонтальной осью, тогда как в другом (справа), когда атомы Н приблизятся друг к другу, она станет похожа на двухатомную молекулу с вертикальной осью. Наконец, в случае антисимметричного валентного колебания (рис. 29 в), в процессе которого остаются практически неизменными и размер, и форма эллипсоида, но существенно изменяется направление его главной оси (пунктирная линия). Таким образом, все три колебания вызывают изменения, по крайней мере, какой-нибудь одной характеристики эллипсоида поляризуемости, и, стало быть, все они активны в комбинационном рассеянии.

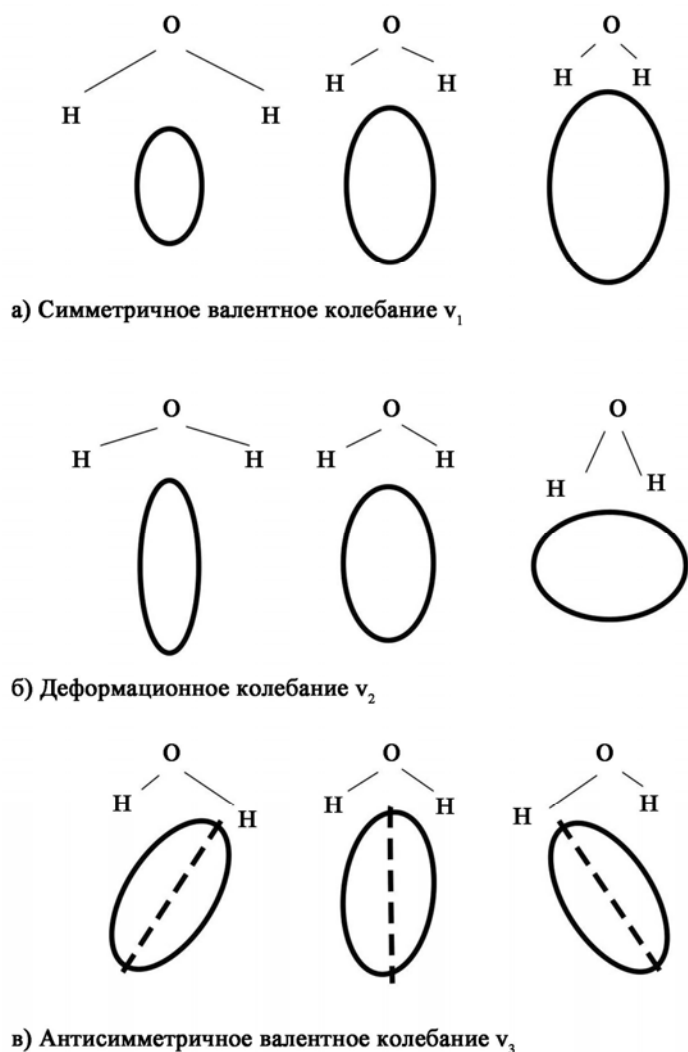


Рис. 29. Изменение эллипсоида поляризуемости при различных колебаниях молекулы воды [2]

Линейная трехатомная молекула CO_2 также характеризуется тремя типами нормальных колебаний (рис. 30). Активность симметричного валентного колебания не вызывает сомнений – при движениях молекулы изменяются ее разме-

ры и соответственно размеры эллипсоида. С первого взгляда кажется, что колебания ν_2 и ν_3 также активны, поскольку каждое из них вызывает изменение формы молекулы. Тем не менее, эксперимент показывает, что оба эти колебания в комбинационном рассеянии неактивны.

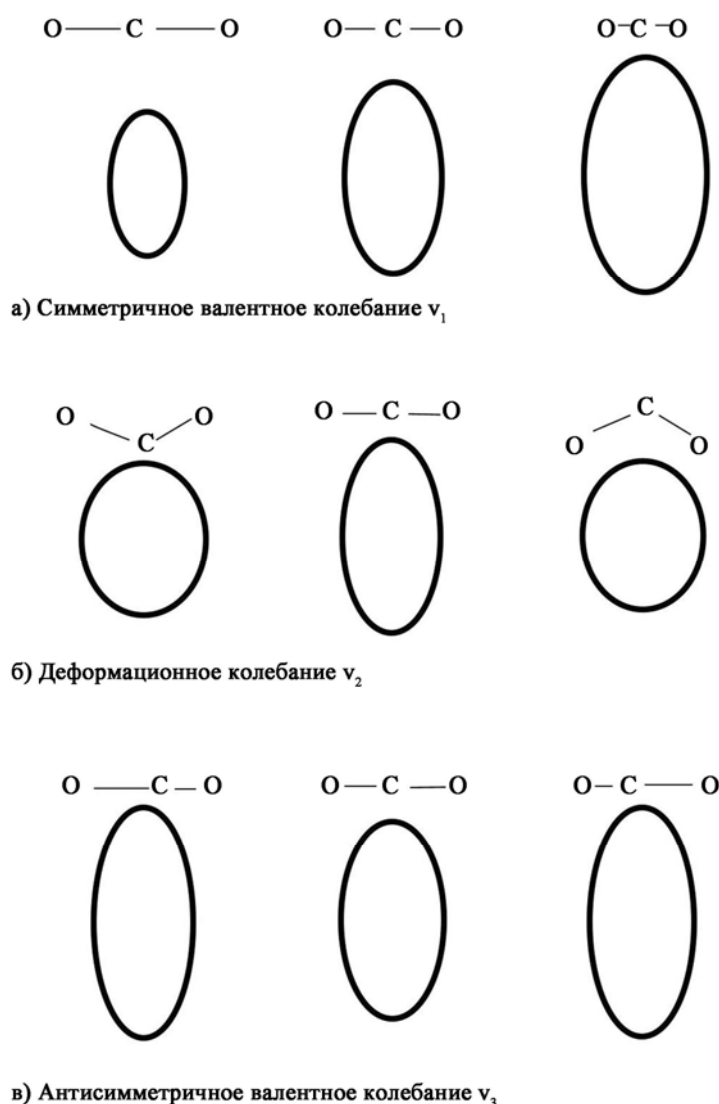


Рис. 30. Изменение эллипсоида поляризуемости при различных колебаниях молекулы углекислого газа [2]

Для этого обычно рассматривают зависимость поляризуемости от так называемой координаты смещения, обозначаемой через ξ . При валентных колебаниях величина ξ является мерой растяжения (положительные ξ) или сжатия (отрицательные ξ) рассматриваемой связи. При деформационных колебаниях величина ξ служит мерой отклонения угла связи от своего равновесного значения, при этом положительные и отрицательные ξ соответствуют противоположным направлениям отклонения.

На рис. 31 показано изменение поляризуемости от смещения при различных колебаниях углекислого газа.

В случае симметричного валентного колебания ν_1 (рис. 31 а) при растяжении связей (положительные ξ) поляризуемость увеличивается, а при сжатии (отрицательные ξ) уменьшается. В положении равновесия ($\xi = 0$) кривая имеет

ненулевой наклон, т.е. $\frac{d\alpha}{d\xi} \neq 0$. Таким образом, при малых смещениях данное колебание вызывает изменение поляризуемости и, следовательно, должно быть активно в спектре КР.

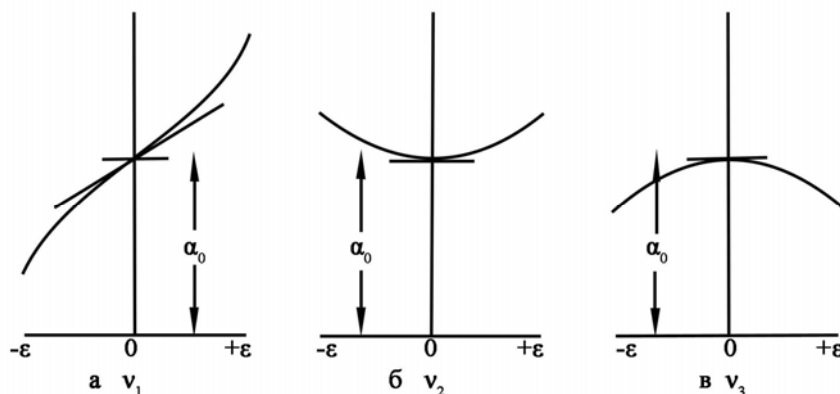


Рис. 31. Зависимость поляризуемости α от координаты смещения ξ при трех различных типах колебаний молекулы углекислого газа [2]

При деформационном колебании ν_2 (рис. 31 б) движение атомов кислорода вниз будут давать отрицательные значения ξ , а движения вверх – положительные. Поляризуемость при этом будет одинаково возрастать как для положительных, так и для отрицательных ξ . При малых изменениях ξ поляризуемость не изменяется $\frac{d\alpha}{d\xi} = 0$, а данное колебание будет неактивно в КР спектрах. Та-

кие же выводы можно сделать и для антисимметричного валентного колебания ν_3 (рис. 31 в). В этом случае поляризуемость одинаково уменьшается для положительных и отрицательных ξ и $\frac{d\alpha}{d\xi} = 0$. Из чего следует, что данное колебание также является неактивным в комбинационном рассеянии.

Аналогичные кривые зависимости поляризуемости можно построить для колебаний молекул воды. Они будут подобны кривой, изображенной на рис. 31 а с разными величинами наклона. Чем больший наклон имеет график поляризуемости при $\xi = 0$, тем более интенсивны линии в спектре комбинационного рассеяния, и наоборот. Отсюда следует следующее очень полезное общее правило.

Симметричные колебания проявляются в спектре комбинационного рассеяния в виде интенсивных линий; несимметричные колебания слабо проявляются в спектре комбинационного рассеяния. В частности, очень слабые линии обычно дают деформационные колебания; например, в спектре комбинационного рассеяния H_2O не удастся обнаружить ни колебания ν_2 , хотя оно не запрещено, ни колебания ν_3 , для которого величина $\frac{d\alpha}{d\xi}$ также мала.

Существует еще одно важное правило «Принцип исключения», сформулировать которое можно, взглянув на табл. 3.

Видно, что в молекуле, имеющей центр инверсии, ни одно из колебаний не является активным одновременно в обоих спектрах. Из этого следует **принцип исключения**: если молекула имеет центр симметрии, то колебания, активные в комбинационном рассеянии, не активны в инфракрасных спектрах, и наоборот. Если центра симметрии нет, то некоторые (не обязательно все) колебания могут быть активными в обоих типах спектров одновременно.

Таблица 3

Активность колебаний молекулы углекислого газа в КР и ИК спектрах

Тип колебаний	КР	ИК
Симметричное валентное ν_1	Активно	Неактивно
Деформационное ν_2	Неактивно	Активно
Антисимметричное валентное ν_3	Неактивно	Активно

Обратное утверждение также верно, т.е. отсутствие общих линий в спектрах комбинационного рассеяния и инфракрасных спектрах означает, что молекула имеет центр симметрии. Правда, здесь необходима некоторая осторожность, поскольку, колебание может быть в принципе активным в комбинационном рассеянии но, тем не менее, не наблюдаться из-за малой интенсивности линий. Но если некоторые колебания дают линии и в спектре комбинационного рассеяния, и в инфракрасном спектре, то можно с уверенностью утверждать, что у молекулы центра симметрии нет. Таким образом, сопоставляя ИК и КР спектры можно получить важную информацию о структуре вещества, симметрии молекул.

Методы пробоподготовки в КР спектроскопии практически не отличаются от соответствующих методов, применяемых в ИК спектроскопии. Твердые вещества обычно исследуют в виде отдельных зерен или плоскополированных пластинок и препаратов, смонтированных в держатель. Толщина при этом не имеет значения, так как излучение рассеивается практически с поверхности. Поэтому качество поверхности образца имеет большое значение.

Порядок выполнения работы

1. Под руководством преподавателя и в соответствии с инструкциями выполните настройку прибора с помощью опции Experiment setup. Для этого установите область спектра, время и количество сканирований.
2. Зарегистрируйте спектр КР бензола, органического вещества, молекулы которого имеют центр инверсии. Полученный спектр сравните со ИК спектром бензола, имеющимся в библиотеке спектров или базах данных (RRUFF, NIST, и др.).
3. Выполните процедуры сглаживания полученного спектра при разных параметрах настройки фильтра.
4. Выполните процедуру вычитания фона при разных настройках формы фоновой линии.
5. Определите положение и интенсивность основных линий в спектре исследуемого вещества.

6. Подготовьте отчет о проделанной работе, включив в него все полученные спектры, их описание и выводы.

Контрольные вопросы

1. Объясните физическую природу комбинационного рассеяния излучений.
2. Что такое поляризуемость молекулы? Как изменяется поляризуемость при колебаниях молекулы воды?
3. Как изменяется поляризуемость при колебаниях молекулы углекислого газа? Что определяет активность колебаний в спектре КР?
4. Какие колебания обычно активны в спектрах КР, а какие в ИК спектрах? В чем заключается принцип исключения?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Белл, Р.Дж. Введение в Фурье-спектроскопию / Р.Дж. Белл; пер. с англ. – М.: Мир, 1975. – 160 с.
2. Бенуэлл, К. Основы молекулярной спектроскопии / К. Бенуэлл; пер. с англ. – М.: Мир, 1985. – 384 с.
3. Болдырев, А.И. Инфракрасные спектры минералов / А.И. Болдырев. – М.: Недра, 1976. – 199 с.
4. Драго, Р. Физические методы в химии: в 2 т. / Р. Драго; пер. с англ. – М.: Мир, 1981. – Т. 1. – 422 с.
5. Козлов, Д.В. Основные принципы спектроскопии и её применение в химии: учебное пособие / Д.В. Козлов, Г.А. Костин, А.П. Чупахин. – Новосибирск: Новосибирский гос. ун-т., 2008. – 122 с.
6. Накомото, К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накомото. – М.: Мир, 1991. – 269 с.
7. Пентин, Ю.А. Физические методы исследования в химии / Ю.А. Пентин, Л.В. Вилков. – М.: Мир, 2003. – 683 с.
8. Смит, А. Прикладная ИК-спектроскопия / А. Смит; пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – 328 с.
9. Фабелинский, И.Л. Комбинационному рассеянию – 70 лет / И.Л. Фабелинский // УФН. – 1998. – Т. 168. – № 12. – С. 1341–1360. – http://ufn.ru/ufn98/ufn98_12/Russian/r9812r.pdf

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Лабораторная работа № 1. Изучение устройства и принципа действия Фурье ИК-спектрометров	5
Лабораторная работа № 2. Основы ИК спектроскопии. Виды колебаний молекулы	12
Лабораторная работа № 3. Качественный анализ ИК спектров различных веществ	17
Лабораторная работа № 4. Количественный анализ ИК спектров веществ	23
Лабораторная работа № 5. Устройство и принцип действия спектрометров КР	27
Лабораторная работа 6. Качественный анализ спектров КР веществ	33
Библиографический список	39

Техн. редактор *А.В. Миних*

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 03.12.2013. Формат 60×84 1/16. Печать трафаретная.
Усл. печ. л. 2,56. Тираж 50 экз. Заказ 603.

Отпечатано в типографии Издательского центра ЮУрГУ.
454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.