

## ***Колебательная спектроскопия***

*Колебательная спектроскопия* занимается изучением молекулярных колебаний. Существует два варианта колебательной спектроскопии – инфракрасная (ИК) и рамановская (КР) - спектроскопия. ИК-спектр фиксирует поглощение инфракрасного излучения, связанное с колебательными состояниями молекул. Обычно применяемая область длин волн – 2.5 – 25 мкм ( $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$ ), энергия кванта 0.5 – 0.05 эВ. Важнейшую роль здесь играют относительные колебания двух атомов, связанных между собой химической связью. Колебания больших частей молекулы не столь существенны.

**1. Принцип ИК-спектроскопии.** В интервале длин волн от 2.5 до 25 мкм происходит возбуждение колебательных движений атомов в молекуле и вращательного движения молекулы в целом. Спектры, записанные в этой области, которая называется *средней ИК*, дают информацию о строении молекул исследуемого вещества. Поскольку атомы способны колебаться абсолютно по-разному, в ИК-спектре обычно имеется большое число полос поглощения.

Атомы внутри молекулы находятся в движении благодаря наличию химических связей. Они колеблются с определенными (резонансными) частотами, величина которых определяется атомным весом и силой химической связи. Из-за очень малых размеров молекул резонансная частота составляет порядка  $10^{13} \text{ с}^{-1}$ , что соответствует 10 миллиардам колебаний в секунду. Если сравнить это с колебанием пружины средней жесткости весом 1 кг, то такая пружина должна колебаться с частотой около  $1 \text{ с}^{-1}$ .

Каждая молекула способна выполнять колебания множеством разных способов. Чем больше атомов содержит молекула, тем больше вариантов колебаний существует. Формы колебаний определяются структурой молекулы и являются специфическими для нее. Частота инфракрасного излучения составляет тот же порядок величин, что и молекулярные колебания, - около  $10^{13} \text{ с}^{-1}$ . Между ИК-излучением и молекулой возможны взаимодействия и перенос энергии, но только тогда, когда частота излучения идентична частоте

собственных колебаний молекулы. Если молекула поглощает это излучение, она колеблется при той же частоте, но с большей амплитудой. Таким образом, когда инфракрасное излучение с широким спектром частот проходит через пробу, то некоторые частоты поглощаются, в то время как прочие пропускаются без поглощения. Поглощенные частоты соответствуют собственным (резонансным) частотам молекулы либо целочисленному кратному этих частот.

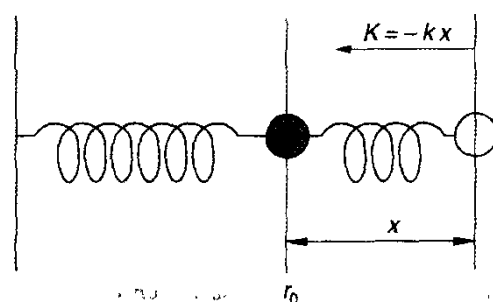
**Правило отбора.** Инфракрасное излучение поглощается только в том случае, если происходит взаимодействие изменяющегося в результате молекулярного колебания *дипольного момента молекулы* с колеблющимся вектором электромагнитного поля. Простое правило позволяет определить, когда именно наступает это взаимодействие и, следовательно, возникает поглощение: *«Дипольный момент молекулы в одном экстремуме колебания должен отличаться от дипольного момента в другом экстремуме этого колебания».*

Это означает, что *все колебания, при которых изменяется дипольный момент молекулы, ИК-активны, а все колебания, не вызывающие изменения дипольного момента, неактивны.* Поскольку симметричные молекулы, такие как  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2$ , не обладают постоянным дипольным моментом и он не возникает также и при колебании, то у таких молекул колебательное возбуждение невозможно. Поэтому по определению нельзя получить ИК-спектры некоторых классов веществ, среди которых: инертные газы, соли без ковалентных связей (например,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - коллективные колебания с участием кристаллической решетки), металлы, двухатомные молекулы из одинаковых атомов (например,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ). При колебаниях молекулы  $\text{CO}$  ( $\mu = 0.11 \text{ D}$ ) происходит изменение дипольного момента, и колебания становятся ИК-активны. Поэтому особенно интенсивное поглощение ИК-излучения обусловлено наличием в молекуле сильнополярных групп ( $>\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{SO}_2^-$ ,  $-\text{NO}_2$ ). Напротив, неполярные группы, имеющиеся в симметрично построенных олефинах или азосоединениях, не проявляются в ИК-спектре ( $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$ ,  $\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}$ ). ИК-спектроскопия находит применение прежде всего при анализе органических соединений, но и неорганические соединения,

включая соли с ковалентными связями (например,  $\text{KMnO}_4$ ), также можно проанализировать этим методом.

**2. Теоретические основы ИК-спектроскопии.** Основопологающий феномен колебательной спектроскопии легче всего проследить на примере двухатомной молекулы, например,  $\text{HCl}$ . В этом случае можно представить механическую модель двухатомной молекулы в форме гантели. Оба атома такой молекулы колеблются в направлении их связи относительно друг друга, как два тела, соединенных пружиной. В нормальном состоянии оба атома находятся на равновесном расстоянии друг от друга  $r_0$ . Когда под влиянием внешних факторов это расстояние изменяется (в результате растяжения или сжатия), то возникает сила, которая стремится вновь вернуть систему в первоначальное состояние. Под действием этой силы атомы начинают колебаться около своего равновесного положения.

*Гармонический осциллятор.* Если усилие пружины пропорционально отклонению, то такое колебание называется гармоническим, то есть отклонение обоих атомов изменяется синусоидально со временем. Колебание двух масс можно описать математически на модели, где одна точка закреплена неподвижно, а другая колеблется. Такую эквивалентную структуру называют осциллятором. Когда гармонический осциллятор под действием внешней силы отклоняется из состояния покоя  $r_0$  на отрезок  $x$ , то этому отклонению противодействует сила  $K$ , которая в этом случае пропорциональна величине отклонения  $x$ :  $K = -kx$  - закон Гука. Величину  $k$  обозначают как силовую постоянную, или коэффициент упругости пружины. При этом возникает маятниковое движение, которое при отсутствии торможения будет постоянно происходить по обе стороны от точки состояния покоя. Для отклонения  $x$  этого колебания в зависимости от времени  $t$  из уравнения движения Ньютона (сила = масса • ускорение) следует, что частота этого колебания (в Гц) связана с силовой



постоянной связи  $k$  – константа упругости связи (в Н/м) и приведенной массой молекулы  $\mu$ :

$$\nu_{\text{кол}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ (с}^{-1}\text{)} \quad \text{или} \quad \bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ (см}^{-1}\text{)}, \quad \text{при этом} \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

Частоты колебаний в молекулах составляют от  $10^{13}$  до  $10^{14}$   $\text{с}^{-1}$ . В теории колебательных спектров величина  $k$  называется *силовой постоянной химической связи* и является мерой прочности связи. Из приведенной зависимости следует, что **частота колебаний будет тем больше, чем выше прочность связи и чем меньше массы колеблющихся атомов**. Например, изменение частот фундаментальных валентных колебаний в ряду галогеноводородов:

H-F – 3962; H-Cl – 2886; H-Br – 2559; H-I – 2230; D-Cl – 2091  $\text{см}^{-1}$ .

Энергия возбуждения атомных колебаний обычно значительно превышает тепловую энергию молекул при комнатной температуре. Это означает, что наблюдаемое поглощение осуществляется только при переходах с низшего колебательного уровня ( $\nu = 0$ ). Полоса поглощения в ИК-спектре, соответствующая переходу из основного состояния на первый возбужденный уровень, называется **основной полосой поглощения**, а соответствующая ей частота – **фундаментальной**. Помимо основных могут возбуждаться **обертонные колебания**, связанные с переходом на более высокие колебательные уровни ( $\nu = n \nu_{0-1}$ , где  $n = 2, 3, \dots$ ), но вероятность этих переходов при возрастании  $\nu$  резко снижается.

$\nu_{0-1}$  - основное колебание;  $\nu_{0-2}$  - первый обертоном;  $\nu_{0-3}$  - второй обертоном.

Самое интенсивное поглощение соответствует основному колебанию. Для возбуждения первого обертона требуется примерно двойная энергия основного колебания ( $\Delta E_1 = 2h\nu$ ), для возбуждения второго обертона - тройная энергия основного колебания ( $\Delta E_2 = 3h\nu$ ). Обертонны значительно *менее интенсивны* и в соответствии с их более высокой энергией возбуждения находятся в высокочастотной области спектра.

В ИК-диапазоне могут проявляться и **комбинационные** колебания, обусловленные наложением основных и обертоновых колебаний:  $\nu = \nu_1 \pm \nu_2$ . Это, так называемые **составные частоты**. Интересно, что известная всем зелено-голубая окраска воды обусловлена не электронными, а именно колебательными переходами. В видимую часть спектра попадает составная частота  $\nu_{s(OH)} (3650) + 3 \nu_{as(OH)} (3755) = 14915 \text{ см}^{-1}$  или 698 нм – красный диапазон, дополнительный к синезеленому. Вероятность таких переходов гораздо меньше, чем основных, и соответственно мал коэффициент экстинкции, поэтому окраску воды можно заметить только при прохождении света через толстые слои, порядка 1 м. Тяжелая вода не окрашена из-за изотопного сдвига.

**3. Типы колебаний многоатомных молекул.** В многоатомных молекулах анализ колебательных спектров сильно затруднен тем обстоятельством, что здесь атомы принимают участие одновременно в нескольких разных колебаниях. В то время как для двухатомной молекулы существует единственное валентное колебание, типы колебательных движений многоатомных молекул более сложны. Для классификации колебаний принято деление их на валентные и деформационные.

- **Валентные колебания** осуществляются в направлении связи атомов и приводят к изменению межатомных расстояний ( $\nu$ ).

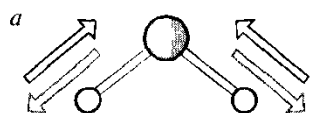
- **Деформационные колебания** изменяют валентный угол, а межатомные расстояния остаются неизменными ( $\delta$ ).

Для изменения длины связи требуется усилие примерно в 10 раз больше, чем для изменения угла между связями, поэтому деформационные колебания всегда находятся в области меньших частот, чем валентные колебания.

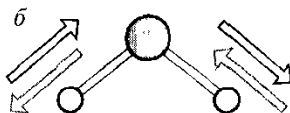
CO<sub>2</sub> - линейная трехатомная молекула. У этой молекулы существует два типа колебаний: *симметричное* валентное колебание (s), при котором атомы кислорода вначале удаляются друг от друга, а затем сближаются, и *антисимметричное* (as) валентное колебание. В этом случае одна из связей C=O удлиняется, а другая одновременно сжимается.

Молекула диоксида углерода не имеет дипольного момента. В ходе *симметричного* валентного колебания  $\mu$  остается равным 0, и это колебание ИК-неактивно. Антисимметричное валентное колебание изменяет дипольный момент молекулы, следовательно, оно ИК-активно. У линейной трехатомной молекулы имеется также деформационное колебание. В случае CO<sub>2</sub> это колебание можно представить, как движение атома углерода вверх и вниз по отношению к атомам кислорода. Оба вырожденных деформационных колебания (в плоскости листа и в перпендикулярной плоскости) приводят к изменению дипольного момента и активны в ИК-спектре.

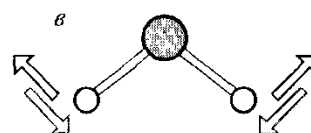
Другой пример: H<sub>2</sub>O - угловая трехатомная молекула. Три типа ИК-активных колебаний:



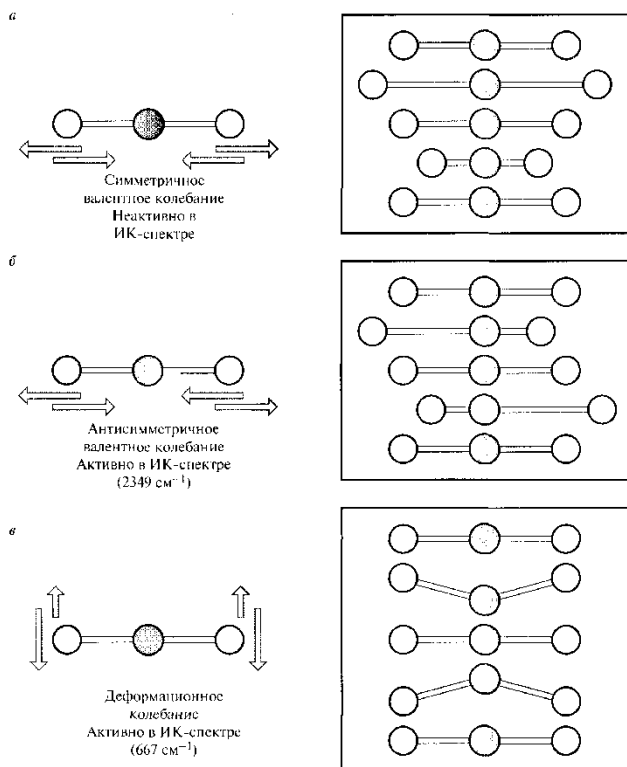
Симметричное валентное колебание  
Активно в ИК-спектре  
(3657 см<sup>-1</sup>)



Антисимметричное валентное колебание  
Активно в ИК-спектре  
(3756 см<sup>-1</sup>)



Симметричное деформационное колебание типа «ножницы»  
Активно в ИК-спектре  
(1595 см<sup>-1</sup>)



Дополнительно к валентным и деформационным ножничным колебаниям, описанным для молекул  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , более крупные молекулы могут испытывать также деформационные маятниковые, крутильные и веерные колебания. Так, для группы  $-\text{CH}_2-$ , связанной с атомом углерода, характерно наличие полос поглощения в интервалах: 2915-2940, 2845-2870 (асимметричное и симметричное валентные колебания) и 1440-1480  $\text{cm}^{-1}$  (ножничное колебание).

