Дәріс 8.
Тербелмелі спектроскопия әдістері. ИҚ-спектроскопия әдістерінің мүмкіндіктері

Дәріскер: х.ғ.к., доцент

Кудьярова Ж.Б.



Дәрістің мақсаты: білім алушыларды тербелмелі спектроскопия әдістерімен таныстыру, химиялық қосылыстарды зерттеуде ИҚ-спектроскопия әдістерінің мүмкіндіктерін талдау.

ИК спектроскопиясының жұмыс принципі келесідей:

- Жарықтың үлгімен әрекеттесуі: ИҚ спектрометрі молеку лалардан тұратын үлгіге сәуле жібереді. Үлгідегі молекулалар осы сәулеленудің бір бөлігін олардың діріл және айналу режимдеріне сәйкес сіңіреді.

Жұтылуды өлшеу: спектрометрдегі Детектор үлгі арқылы өткен сәулеленудің қарқындылығын өлшейді. Өлшенген жұтылу мәні сәулеленудің жиілігіне (немесе толқын санына) және үлгі молекулаларындағы сәйкес тербеліс пен айналу ауысуларына байланысты.

Спектрді алу: үлгі арқылы өткеннен кейін сәулеленудің жұтылған қарқындылығы спектр түрінде көрсетіледі, онда толқын саны немесе жиілігі көлденең ось бойымен, ал жұтылу шамасы тік ось бойымен тұндырылады. Спектр үлгідегі молекулалардың бірегей "ізін" білдіреді.

ИК микроскопиясы күшті құрал болғанымен, ол дифракция шегі деп аталатын айтарлықтай кедергіге тап болады. Бұл принцип қолданылатын толкын ұзындығына байланысты шешілетін ең кіші сипаттаманы анықтайды. ИҚ сәулеленуі үшін дифракция шегі ажыратымдылықты шамамен 5 микрометрге дейін шектейді. Бұл шектеу қазіргі заманғы материалдардағы немесе жасушалық компоненттердегі күрделі құрылымдар сияқты 5 микрометрден аз объектілерді талдау кезінде проблемаға айналады.

Инфрақызыл аймақ және толқын саны

ИҚ сәулесі молекулалардың тербеліс күйлері арасындағы ауысуларды қоздыра алады.

Аймақ	Толқын саны, $см^{-1}$	Спектрден алынатын ақпарат
Жақын ИҚ (NIR)	12 800–4 000	Тербеліс обертондары мен комбинациялық жолақтар.
Орта ИҚ (MIR)	4 000–400	Негізгі тербелістер. Функционалдық топтарды тануға қолайлы.
Алыс ИҚ (FIR)	400–10	Жиілігі төмен тербелістер, кристалл торының және ауыр атомдар қатысатын қозғалыстардың белгілері.

$$\tilde{\nu}\ (см^{-1}) = 10^4 / \lambda\ (мкм)$$

Мысал. 1715 $см^{-1}$ ≈ 5,83 мкм.

Химиялық байланыстың тербеліс моделі

Гармониялық осциллятор

$$\tilde{\nu} = (1 / 2\pi c)\sqrt{(k / \mu)}$$

$$\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$$

k — байланыс қатаңдығының коэффициенті.
μ — келтірілген масса.

Байланыс қатаңдығы

Келтірілген масса бірдей болса, қатаңдығы үлкен байланыс жоғары толқын санында тербеледі.

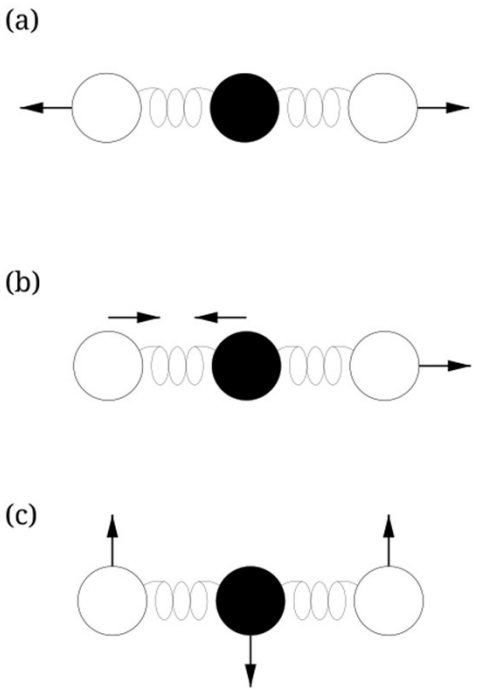
Изотоп алмастыру

C–H байланысындағы H атомын D атомымен алмастырғанда масса өсіп, тербеліс толқын саны азаяды.

C–H және C–D

k тұрақты деп алсақ, $\tilde{\nu}$(C–D) / $\tilde{\nu}$(C–H) ≈ 0,73. 3000 $см^{-1}$ жолағы ≈ 2200 $см^{-1}$ болады.

CO_2 тербелістері және ИҚ-белсенділік



ИҚ-жұтылу шарты

Тербеліс кезінде молекуланың дипольдік моменті өзгерсе, сол тербеліс ИҚ-белсенді болады.

Симметриялық созылу

Екі C=O байланысы бірдей ұзарады немесе қысқарады. Дипольдік момент өзгермейді.

Асимметриялық созылу және иілу

Дипольдік момент өзгереді. Бұл қозғалыстар ИҚ спектрінде жұтылу жолақтарын береді.

CO_2 — сызықтық молекула. 3N − 5 = 4 қалыпты тербеліс, соның екеуі — жиілігі бірдей иілу тербелістері.

ИҚ және Раман спектроскопиясы

Екі әдіс те молекулалық тербелістер туралы ақпарат береді. Тіркелетін құбылыстары мен таңдау ережелері әртүрлі.

Салыстыру белгісі	Инфрақызыл спектроскопия	Раман спектроскопиясы
Тіркелетін құбылыс	ИҚ сәулесінің жұтылуы	Лазер сәулесінің серпімсіз шашырауы
Белсенділік шарты	Тербеліс дипольдік моментті өзгертеді.	Тербеліс полярланғыштықты өзгертеді.
CO_2-нің симметриялық созылуы	ИҚ-да белсенді емес.	Раман спектрінде белсенді.
Практикалық шектеу	Су мен CO_2 фоны кей жолақтарды бүркемелейді.	Үлгі флуоресценциясы Раман сигналын бүркемелеуі мүмкін.

ИҚ спектрінің осьтері және жұтылу шамасы

Өткізгіштік және абсорбанс

$$T = I / I_0$$

$$A = -\log_{10}(T)$$

Өткізгіштік 25,0% болса, A = 0,602.

Көлденең ось

Орта ИҚ спектрін жиі 4000-нан 400 $см^{-1}$-ге қарай, толқын саны кему ретімен береді.

Тік ось

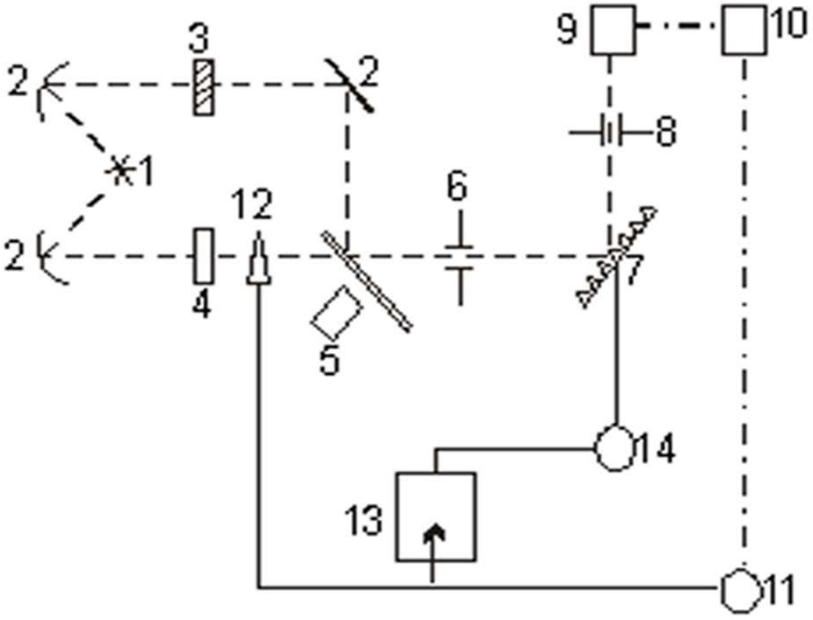
Өткізгіштік (%T) графигінде жұтылу төмен қарай ойыс береді. Абсорбанс (A) графигінде ол жоғары бағытталған шың болады.

I_0 — фон сигналы. I — үлгі өлшенгендегі сигнал.

Функционалдық топтардың ИҚ жолақтары

Байланыс	Созылу аймағы, $см^{-1}$	Спектрдегі белгі
O–H, спирттер	3200–3600	Сутектік байланысқан O–H жолағы көбіне кең.
N–H	3300–3500	Амид не амин үшін O–H жолағынан тарлау болуы мүмкін.
C–H, алифатты	2850–3000	Көмірсутектік фрагменттерге тән бірнеше жолақ.
C=O	1650–1800	Әдетте күшті. Нақты орны карбонил түрі мен ортасына байланысты.
C–O	1000–1300	Спирттерде және күрделі эфирлерде кездеседі. Өзге жолақтармен қабаттасуы мүмкін.

Дисперсиялық ИҚ спектрометрі



Жұмыс және салыстыру арналары

Сәуле көзі (1), айналар (2), үлгі ұяшығы (3) және салыстыру ұяшығы (4). Модулятор (5) шоқтарды кезекпен өткізеді.

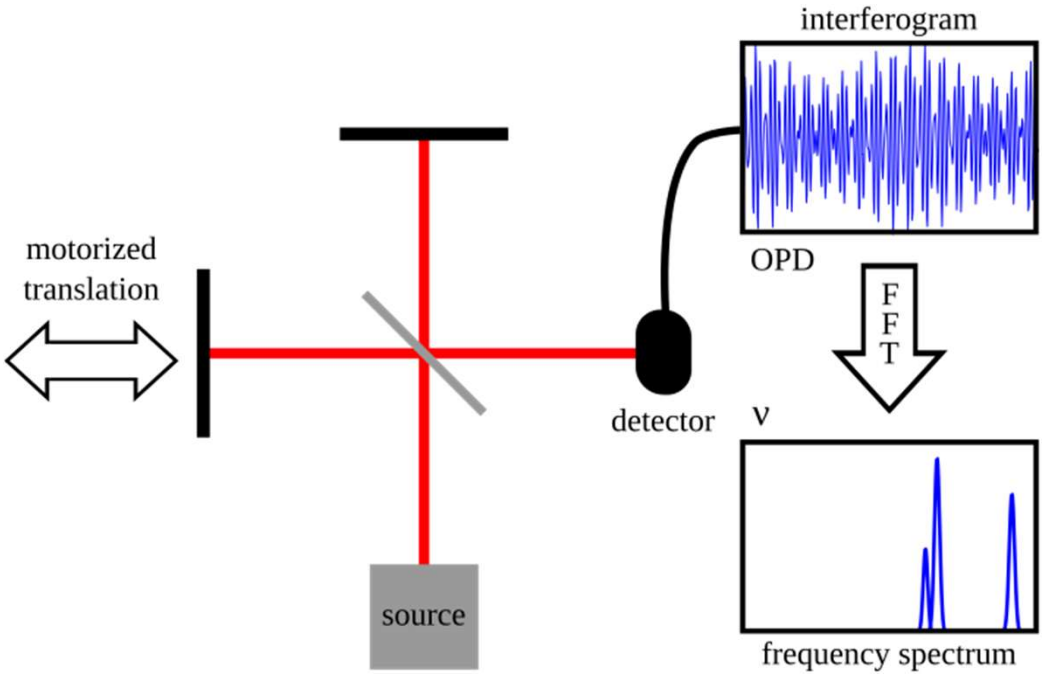
Монохроматор

Дифракциялық тор (7) мен саңылаулар (6, 8) толқын сандарының тар аралығын бөліп шығарады. Спектр біртіндеп сканерленеді.

Тіркеу жүйесі

Детектор (9) сигналды тіркейді. Бұл сызбада салыстыру арнасы фотометриялық сынамен (12) теңгеріледі.

FTIR және Майкельсон интерферометрі



Оптикалық жолдар

Сәуле бөлгіш шоқты екі айнаға бағыттайды. Қозғалатын айна x қашықтыққа жылжыса, жол айырымы 2x-ке өзгереді.

Интерферограмма

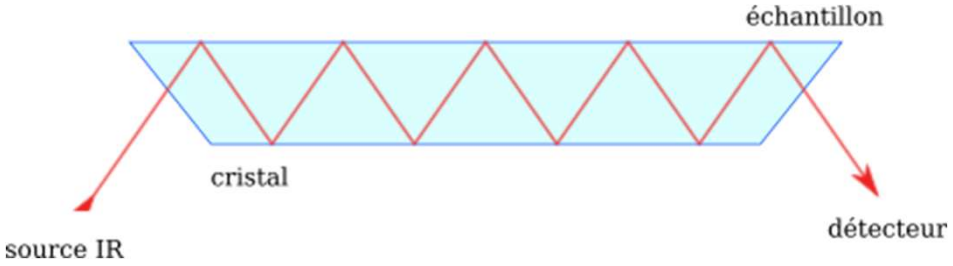
Детектор сигналды оптикалық жол айырымына тәуелді тіркейді. Фурье түрлендіруі сигналды толқын саны бойынша ажыратады.

Фон және үлгі

Үлгі спектрін фон спектріне бөлу арқылы T(ν̃) алынады.

ATR–FTIR және енетін толқын

ATR — әлсіретілген толық ішкі шағылу арқылы спектр алу режимі.





ATR кристалы бар өлшеу бөлігі

Кристалл мен үлгі шекарасы

$n_1 > n_2$ және θ шекті бұрыштан үлкен болса, сәуле толық шағылады. Эванесценттік өріс үлгінің беткі қабатына енеді.

$$d_p = \lambda / [2\pi n_1 \sqrt{(\sin^2\theta - (n_2/n_1)^2)}]$$

n_1 — кристалл, n_2 — үлгі сыну көрсеткіші.
θ — кристалл ішіндегі түсу бұрышы.

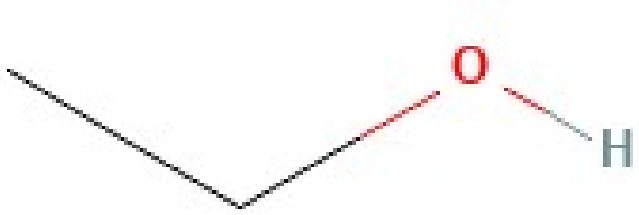
$n_1 = 2{,}40$, $n_2 = 1{,}50$, $\theta = 45°$ болса,
$d_p \approx 2{,}01$ мкм ($1000\ см^{-1}$) және
$d_p \approx 0{,}67$ мкм ($3000\ см^{-1}$).

Өткізу және ATR режимдерін салыстыру

Белгі	Өткізу режимі	ATR режимі
Сәуленің үлгімен әрекеті	Сәуле үлгінің қалыңдығы бойымен өтеді.	Кристалл шекарасындағы өріс үлгінің беткі бөлігімен әрекеттеседі.
Үлгі дайындау	Газ ұяшығы, жұқа қабықша, ерітінді ұяшығы немесе KBr таблеткасы.	Көптеген қатты және сұйық үлгілер кристалл бетіне тікелей жанастырылады.
Бақыланатын шарт	Оптикалық жол ұзындығы, еріткіш фоны және жұтылудың қанығуы.	Жанасу, қысым, кристалл материалы, бұрыш және тазалық.
Эталонмен салыстыру	Фазасы және өлшеу режимі сәйкес эталон таңдалады.	ATR эталоны қолайлы. Жолақтардың салыстырмалы қарқындары өзгеруі мүмкін.

Этанол мен этилацетаттың құрылысы

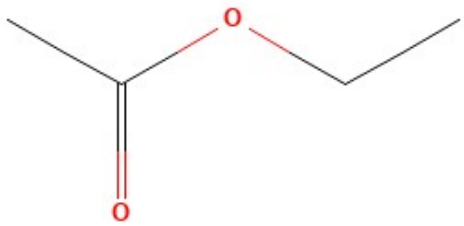
Этанол



$CH_3–CH_2–OH$

Спирттік O–H жолағы және C–O тербелістері күтіледі.

Этилацетат



$CH_3–C(=O)–O–CH_2–CH_3$

Күрделі эфирге тән C=O жолағы және C–O тербелістері күтіледі.

Этанолдың өлшенген ИҚ спектрі



≈ 3665 см⁻¹

Бос O–H тобының созылуы. Сұйық спиртте сутектік байланыс бұл жолақты кеңейтіп, төмен толқын санына ығыстырады.

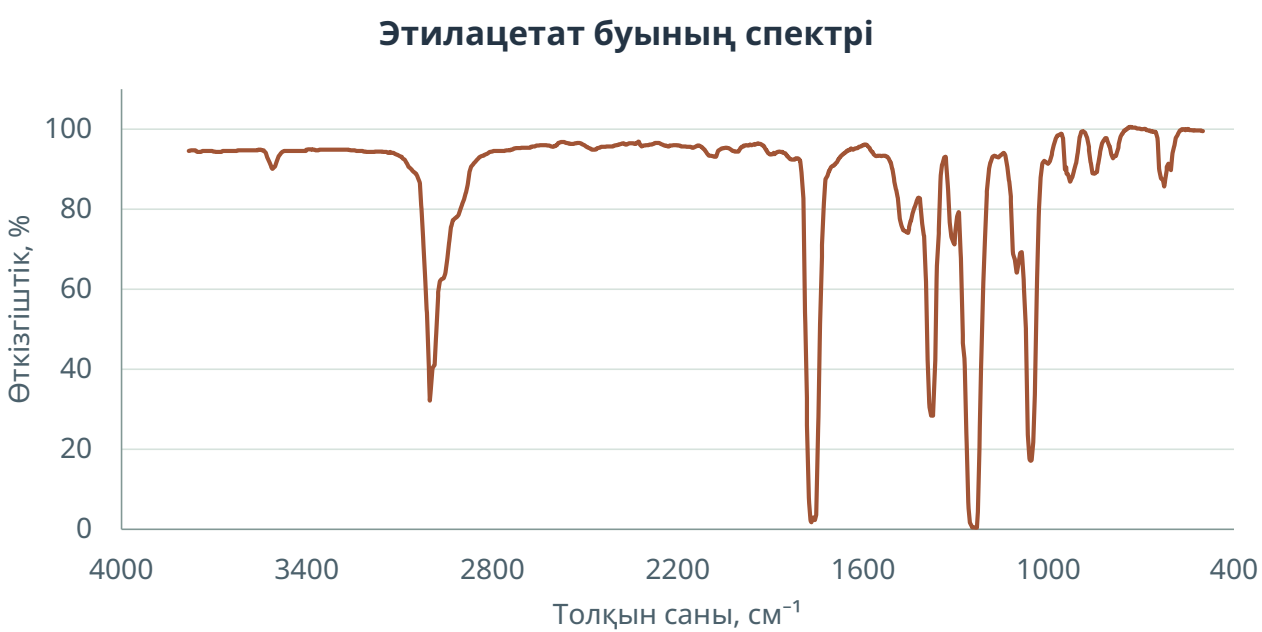
≈ 2992 см⁻¹

Алифатты C–H созылу аймағындағы жолақ.

≈ 1066 см⁻¹

Спирттің C–O созылу аймағындағы күшті жолақ.

Этилацетаттың өлшенген ИҚ спектрі



≈ 1768 см$^{-1}$

Қарқынды жолақ күрделі эфирдің карбонил C=O тербелісіне сәйкес.

≈ 1232 және 1058 см$^{-1}$

Саусақ ізі аймағындағы күрделі эфирдің C–O байланыстары қатысатын жолақтар.

Өлшеу сапасы

1232 см$^{-1}$ маңында өткізу 1%-дан төмен. Сандық өлшеуге сигналдың жұмыс аралығын тексеру қажет.

Белгісіз үлгінің спектрін толық талдау

Бақыланған белгі	Түсіндірме
1770 $см^{-1}$ маңындағы күшті жолақ	Карбонил C=O тобының барын қолдайды.
1234 және 1057 $см^{-1}$ жолақтары	C–O қатысатын тербелістер. C=O жолағымен бірге күрделі эфирге сәйкес.
3665 $см^{-1}$ маңында айқын жолақ байқалмады	Осы өлшеу жағдайында этанолдың O–H сигналы тіркелмеді.

Қорытынды Берілген екі нұсқаның ішінде спектр этилацетатқа сәйкес. Тазалықты бағалау үшін толық саусақ ізі мен әдістің анықтау шегін ескеру керек.

Сандық ИҚ талдау және калибрлеу



Бугер–Ламберт–Бер заңы

A = εcl. Жолақ пен оптикалық жол ұзындығы тұрақты болса, A концентрацияға тәуелді.

Оқу калибрлеуі

A = 0,0500c + 0,004.
Калибрлеу аралығы 2–10 мг/мл.

Белгісіз үлгі

A = 0,354 болса, c = 7,00 мг/мл. Үлгі екі есе сұйылтылса, бастапқы c_0 = 14,0 мг/мл.

ИҚ микроскопиясының ажырату қабілеті

Дифракциялық шек

$$\delta \approx 0{,}61\,\lambda / NA$$

λ = 10 мкм және NA = 0,50 болса, δ ≈ 12 мкм.

NA — объективтің сандық апертурасы.

Микро-FTIR

Талшық, жабын немесе полимер бөлшегінен таңдалған аймақтың ИҚ спектрін алады.

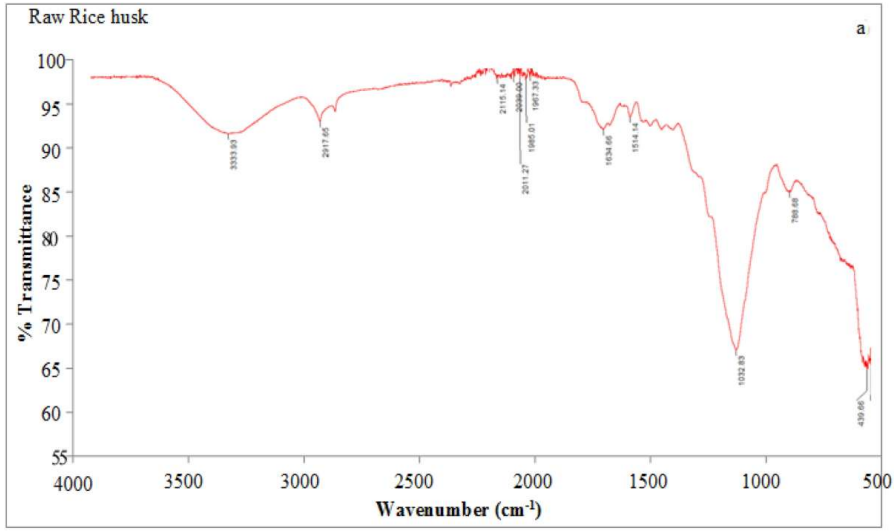
O-PTIR

ИҚ жұтылуынан туатын фототермиялық өзгерісті көрінетін сәулемен оқиды. Кеңістіктік ажырату жақсарады.

AFM-IR

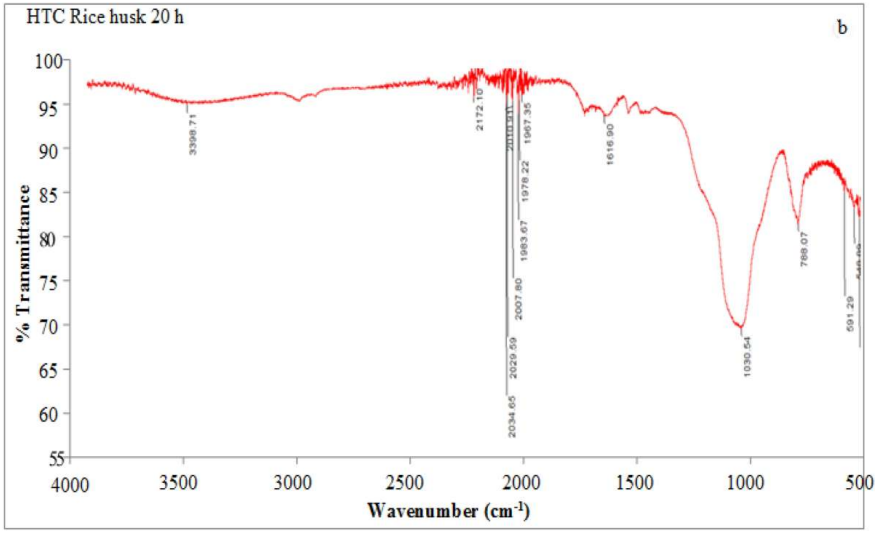
Фототермиялық ұлғаюды атомдық-күштік микроскоп зонды тіркейді. Әдіс өте ұсақ аймақтардың химиясын зерттейді.

Күріш қауызы мен гидрокөмірдің FTIR спектрі



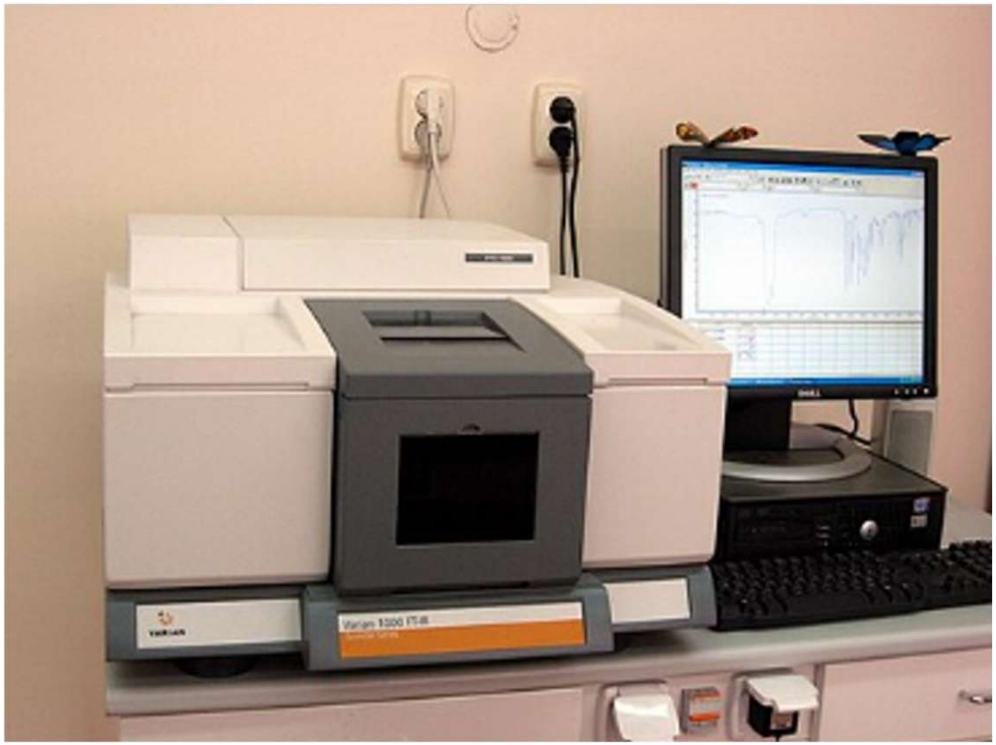
Бастапқы қауыз (a)

≈ 3334 см$^{-1}$ жолағы O–H, ≈ 2918 см$^{-1}$ жолағы алифатты C–H тербелістеріне сәйкес.



Гидрокөмір (b)

≈ 788 см$^{-1}$ маңындағы жолақ сақталған. Мақала авторлары оны Si–O тербелісіне жатқызған.



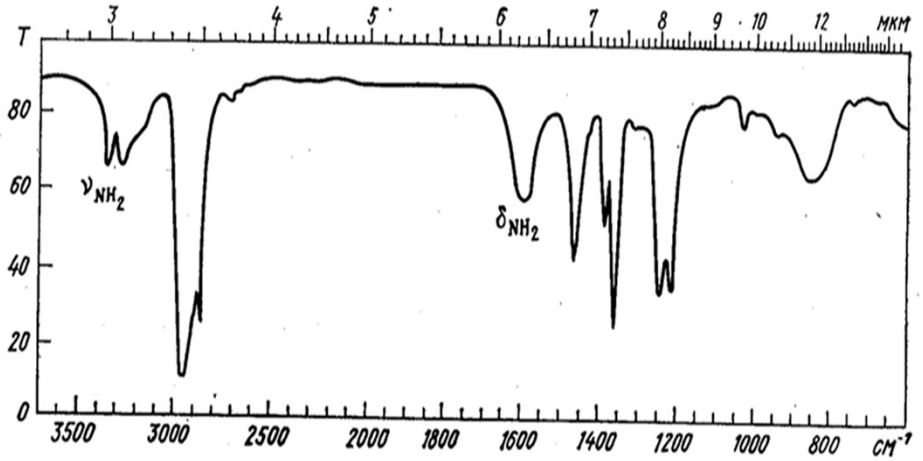


Рисунок 13. Полосы валентных и деформационных колебаний водорода аминогрупп

Бақылау сұрақтары

1. ИҚ- спектроскопия әдісін сипаттаңыз.
2. ИҚ- спектрометрдің жұмыс істеу принципін талдаңыз.
3. ИҚ- спектроскопия және ЖКШ-спектроскопиясын салыстырып бағалаңыз.
4. Әдістің артықшылықтары мен кемшіліктерін бағалаңыз.

Әдебиеттер:

1. Березина С. Л., Горячева В. Н., Елисеева Е. А., Шабатина Т. И. Физико-химические методы анализа. Часть 1. — М.: Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2020. — 72 с.
2. Полуэктова В. А., Мухачева В. Д. Физико-химические методы анализа. Теория и практика: учебное пособие. — М.; Вологда: Инфра-Инженерия, 2025. — 200 с.
3. Плисс Е. М. Физико-химические методы анализа: учебник для вузов. — М.: Юрайт, 2025. — 198 с.
4. Инструментальные методы в химии / под ред. В. В. Лунина, А. К. Буряка. — М.: КУРС, 2024. — 360 с.