

## Дәріс 8 Молекулалық спектрлік талдау

### Дәрістің жоспары:

1. Спектроскопиялық әдістер
2. Электронды, тербелмелі, айналмалы ауысу.
3. Сапалық және сандық МСТ.

Берілген энергетикалық деңгейлер арасында электронның ауысуы кезінде белгілі квант сәулесінің жұтылу немесе шығуы уақытында спектрлер пайда болады.

Заттың электромагниттік сәуле жұтылу, шығару және шашырауы нәтижесінде сәуленің спектрлі құрамын *молекулалық спектроскопия* зерттейді. Барлық жағдайда молекулалық спектр молекуланың әр түрлі энергетикалық күйлерінің арасындағы кванттық ауысуының нәтижесінде және олардың құрылысы туралы деректер құрамына кіреді.

Заттың молекуласы жарықты жұтқан кезде үш түрлі қозу немесе өтуде қатысады, яғни олар – *электронды, тербелмелі және айналмалы*. Егер молекуланың ішіндегі байланысты (байланыссыз) электрон сәулелену әсерінен негізгі күйден энергиясы жоғары бос молекулалық орбитальға өтсе, онда молекуланың электронды күйінің өзгеруімен сипатталады. Электронды ауысуға жоғары энергия және жиілігіне (209-627 кДж/моль) сәйкес болуы керек. Мұндай электронның қозуы үшін спектрдің көрінетін және ультракүлгін бөлігінде сәулелену болуы керек.

Химиялық байланысты құрайтын атомдар тепе-тең орында тұрған белгілі бір бағытта, жиілігі және амплитудасы ядроның ығысуымен анықталынатын үздіксіз тербелмелі қозғалыста орналасады.

Электромагниттік сәуленің барлық спектрі ұзын радиотолқыннан қатты ү-сәулеленуге дейін кең диапазонды жиілік аумағын алады. Молекулалық спектроскопия оның кішкентай бөлігін ғана алып жатыр. Спектрдің қандай аумағында орналасқанына байланысты оны ультракүлгін, инфрақызыл (ИК), көрінетін немесе микротолқынды деп атайды. Алғашқы үш аумақта орналасқан спектрді оптикалық деп атайды. Оларды жалпы және эксперименталды әдістердің алынуы арқылы байланыстырады

Сыртқы сәулелену көзінің электромагниттік тербеліс және молекулалар ішінде атомдардың тербелмелі қозғалыс жиіліктері сәйкес келсе, онда энергияның резонанстық жұтылуы байқалады. Нәтижесінде молекула төменгі (негізгі) тербелмелі деңгейден қандай да бір қозу деңгейіне өтеді. Тербелмелі ауысуға электрондыққа қарағанда аз энергия мен жиілік сәйкес келеді, сондықтан молекуланы тербелмелі қозған күйден өткізу үшін ұзын толқынды, инфрақызыл спектр аумағында сәулелендіру керек.

Молекулалар тербелістен басқа айналмалы қозғалысқа да қатысуы мүмкін (әрине, қатты денелерде және сұйықта айналмалы қозғалыс тежеледі және діріл түрінде беріледі, яғни маятниктік қозғалыс). Айналмалы қозғалыс жұтылу кезінде аз энергиясы болады, ол тербелмелі ауысуға ұқсас спектрдің микротолқынды және радио жиіліктік аумағында таза күйінде байқалады.

Электронды ауысуға тербеліс пен айналмалы ауысу аралас жүреді, ал тербелмеліде – айналмалы ауысу. Сондықтан электронды спектрде құрылымы жұқа тербелмелі – айналмалы болады, ал тербелмеліде – айналмалы.

Спектроскопияның комбинациялық шашырауы (КШ) ИҚ-спектроскопия сияқты тербелмелі және айналмалы ауысумен жұмыс істейді. Бірақ КШ спектрінің табиғаты басқа. Классикалық тұрғыдан қарағанда жарықтың шашырауы индуктивтілігінен айнымалы электр ағынының электромагниттік толқыны затқа түскен кездегі молекулалық дипольдің тербелісінен шығарады. Егер поляризацияланған молекуланың өзгерісімен сипатталса, таңдау ережесіне бағынатын болса, онда КШ-спектрінде тербеліс айқын көрінеді. Олай болса, ИҚ-спектрінің жұтылуының шығуы молекуланың тербеліс кезінде өзіндік диполь моментінің өзгерісіне байланысты болады.

КШ әдісінің мәні болып үлгіні монохроматты жарықпен жарқырату саналады. Түзу бұрышпен түсетін жарыққа шашыраған сәулені спектрографқа енгізеді және шыққан КШ спектрін зерттейді. Шашыраған сәуленің екі түрлі табиғаты болады, жиілігі және энергиясы  $h\nu_0$  болатын түскен жарық кванты үлгінің молекулаларымен араласып, өзгермей шашырауы мүмкін (релей шашырауы), ал басқалары сондағы ауысуды қоздырады (молекулалар қозған күйге өтеді). Олай болса, негізгіден  $\nu_0$  бірінші қозған  $\nu_1$  тербелмелі күйге өткенде қозуға керекті энергия, яғни екіатомды молекуланың  $\Delta E_{0,1}=h\nu_1$  тең болады.

Нәтижесінде молекуланың түскен жарық квантымен араласуынан спектрде стокс түзуіне сәйкес шашыраған жарықтың жиілігі  $\nu_0+\nu_1$  болады. Басқа жағынан қарағанда қозған молекуланың түскен жарық квантымен  $h\nu_0$  араласуы негізгі күйге өткен кезде фотонмен жарқырайтын энергиясы  $h(\nu_0+\nu_1)$  тең болатын өзінің бір бөлік энергиясын береді. Жиілігі  $(\nu_0+\nu_1)$  болатын жарық шашырауына КШ-спектріндегі антистокс түзуі жауап береді.

Төмен энергиясы бар алыс *инфрақызыл* және *микротолқын* аумақтарда молекула ішінде айналмалы ауысуды көрсетеді. *Микротолқынды спектроскопияның* инфрақызылдан айырмашылығы жоғары дәлдікпен жиіліктерді өлшей алатындығында. Алыс инфрақызыл аумақ және микротолқынды жиілік аймағы  $10^{-3}$ - $10^2$  см<sup>-1</sup> аумағын алып жатыр. Молекула құрамының электрлік және геометриясын зерттеу үшін кең спектралды интервал мен жоғарғы дәрежесі жеткілікті.

Тек қана айналмалы ауысуда қолданудың кемшілігі газ тәрізді күйде орналасқан заттардың спектрін алу саналады. Соған орай зерттелінетін молекулалар негізгі күйде тұрақты диполь моменті болуы тиіс. Негізгі тербелмелі спектрді (немесе тербелмелі - айналмалы) тіркеу мен талдау болып саналатын инфрақызыл спектроскопияның жұтылатын және шағылатын молекулалар спектрін зерттеу ең басты мақсаты. Тербелмелі және айналмалы спектрлерді зерттеу кезінде абсорбционды спектроскопия әдісі қолданылады. Үлкен аймақта өзгеретін температура мен қысым, көрінетін спектроскопияның аймағында боялған мөлдір емес және әр түрлі агрегаттық күйде орналасып зерттелінетін заттың аз ғана көлемі жұтылатын спектрді алуға керек. Физика-химиялық зерттеудің барысында мұндай әр түрлілік шарт абсорбционды ИҚ - спектроскопияның маңызы зор екенін көрсетеді.

Әр түрлі инфрақызыл спектрометр көмегімен жұтылатын ИҚ-спектрді өлшеуге болады. Үздіксіз спектрі бар көзден шыққан сәуле зерттелінетін заттың кюветасы мен екі сәулелі құрал ішіндегі салыстырмалы ой еріткішінен өтеді де, монохроматодың кіретін тесігіне бағытталады. Жарық спектріне айналған монохроматордың дифракциялық торынан призма немесе шағылу арқылы өткеннен кейін  $\lambda$  арқылы сканерленіп, шығатын тесіктен сәулелену қабылдағышына түседі. Мұнда ол қабылданған оптикалық сигналды электрлікке ауыстырады және оны күшейткіш пен өлшенетін құралға жібереді. Екі сәулелену спектрометрде көмекші құрылғы көзделген (синхронды детектор, қуатты күшейткіш және түрлендіргіш, өзіндік жазу мен реттейтін механизм), ол ойдан шығатын жарық ағынын қозғалатын фотометрлік клин көмегімен реттейтін және спектр жазуын автоматтандырады. Жұтылатын спектр ерітіндісін жазу үшін екі сәулелі ИҚ-спектрометрді қолданады, осыған байланысты жұтылатын ерітіндіде автоматты түрде жұтатын еріткіш шығарылады.

ИҚ - спектрометр монохроматорында айналы оптикасы болады (параболалық пен сфералық айна). Эшелетта деп аталатын құрылғы призма және дифракциялық тор болып саналады.  $10^{-6}$  –  $10^{-4}$  м толқын ұзындығы аймағында әр түрлі материалдан жасалған призма, ал алыс инфрақызыл аймақта ( $10^{-4}$ - $10^{-3}$ м) дифракциялық тор қолданылады.

ИҚ-спектроскопия көмегімен талданатын газ тәріздес заттар жұтылуы ұзын жолда болатын арнайы ойды талап етеді. Призма жасалған материал немесе AgCl, CaF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub> материалдарынан жасалған ой ішінде сұйықтықты зерттейді. Қатты денелердің жұтылған спектрін жазу үшін арнайы дайындалған әдісті талап етеді. Олардың біреуі, жіңішкелінген үлгіні парафин майымен аралас-тырады, хлор натриясы немесе басқа оптикалық материалдан жасалған пластиналар арасына жұқа қабатты түрде пастаны қояды. Басқа жиі

кездесетін әдіс – бұл сілтілі металл галогенидің үлгінің бөлігімен араластыру оны көрінетін жіңішке диск шықанға дейін зерттейді.

Бугер – Ламберт – Бер заңына негізделген ерітіндідегі ИҚ – сәу-ле компоненттерін жұтқандағы оның құрамын сандық анықтау үшін ИҚ-спектрофотометрия қолданылады. ИҚ-спектроскопиясы жиі қолданатын аймағы қосылыстың идентификациясы мен молекулалық құрамын зерттейді.

### **Масс – спектрлік талдау**

Молекулалар және атомдардың ионизациясы. Ионизация әдістері. Масс – спектрометр. Масс- анализатор. Ионды токтарды тіркеу.

Талдаудың масс–спектрлік әдісі – әр түрлі элементтердің иондар ағынының, саны мен оның құрамына кіретін, электростатикалық және магнит өрісінің әсерінен газ күйіне бөліну қабілетіне негізделген, атомдар мен молекулалардың массаларын анықтау жолымен затты зерттеу әдісі. Электрлік көлденең өрісте зарядталған бөлшектің траекториясының қисықтық радиусы оның энергиясына тура және өріс кернеулігіне кері пропорционал. Демек, электрлік өріс энергия бойынша анализатор ретінде әсер етеді де, бі-рақ иондарды масса бойынша бөле алмайды. Магниттік өрісте заряд бөлшектің траекториясының қисықтық радиусы қозғалыс көлемінің моментіне тура пропорционал және өріс кернеулігіне кері пропорцио-нал.Электрлік және магниттік өрісті түйістіріп,массаның зарядқа ( $m/e$ ) қатынасы арқылы иондар шоғын талдауға болады. Бұл принципте масс-спектрометрлік деп аталатын құралдардың құрылуы негізделген.

Зерттелінетін зат ең алдымен ионизацияға ұшырайды. Заттың күйіне байланысты (қатты дене, сұйық, газ, органикалық қосылыс және т.б.) ионизацияның келесі әдістері қолданылады: электрлік соққымен ионизациялау, фотоионизация, күшті электрлік өрістегі ионизация, беттік ионизация, ұшқын разряд (вакуумды ұшқын), лазер-лік сәулелену әсерінен болатын ионизация. Элементтерді анықтайтын саны теріске қарағанда үш ретке жоғары оң иондарды жиі қолданады.

Масс-спектрометр құрамында зерттелінетін затты дайындауға арналған құрылғыдан құралған, олар: иондық көз, мұнда бұл зат бөлшекті иондалады және иондық шоктың қалыптасуы болады; иондардың масса бойынша бөлінуі (немесе ион массасының оның заряды шамасы бойынша қатынасы) жүретін масс-анализатор; иондық ток күшейтілетін және тіркелетін электрлік сигнал болып қалыптасатын иондық қабылдағыш. Тіркеуші құрылғыға иондардың саны (иондық ток) жөнінде ақпараттан өзге, анализатордан иондардың массасы туралы ақпарат түседі. Сонымен қатар иондық көз бен анализаторда, жоғарғы вакуум құрушы және ұстаушы электрлік қорек пен құрылғы жүйесі бар, оны кейде ЭЕМ-мен қосады.

### **Дәрісті бекіту сұрақтары:**

- 1 Спектроскопиялық әдістердің түрлерін атаңыз?
- 2 Комбинациялық шашырау, ИҚ спектроскопияларын түсіндіріңіз?
- 3 Масс-спектроскопия әдісімен үлгіні зерттеуді түсіндіріңіз?

### **Әдебиеттер тізімі:**

1. Алфимова, М.М. Занимательные нанотехнологии / М.М. Алфимова. - М.: Бином. Лаборатория знаний, 2015. - 823 с.
2. В.И. Марголин и др. Введение в нанотехнологию / В.И. Марголин и др. - М.: Лань, 2012. - 464 с.
3. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии РАН Институт физики низкоструктур, г. Нижний Новгород, 2004. -110с.

4. Пашкеев, И.Ю. Самойлова, О.В. Растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ / Учебное пособие. Челябинск: ЮУрГУ, 2015. – 47 с.
5. Криштал М. М., Ясников И. С., Полунин В. И., Филатов А. М., Ульяненок А. Г. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ Техносфера, Москва, 2009 г.
6. Griffiths G. The Use of Electron Microscopy in Cell Biology. MCB, 2004, 68 p.