

Московский государственный университет  
имени М.В.Ломоносова  
Научно-образовательный центр «Химия в интересах устойчивого  
развития – зеленая химия»



Химический факультет

А.Н.Харланов, М.И.Шилина

**Инфракрасная спектроскопия для  
исследования адсорбционных, кислотных и  
основных свойств поверхности гетерогенных  
катализаторов**

Учебно-методическое пособие

Москва  
2011

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
<b>1. Теоретические основы колебательной спектроскопии</b>	
1.1. Виды движения в молекуле и типы молекулярных спектров	4
1.2. Колебательное движение и инфракрасные спектры молекул. Гармонические и негармонические колебания	7
1.3. Симметрия молекул. Типы нормальных колебаний	10
1.3.1. Интенсивность колебаний и правило отбора в ИК спектрах	11
1.3.2. Характеристические частоты. Область «отпечатков пальцев»	15
1.3.3. Факторы, влияющие на частоты колебаний. Типы колебаний	17
1.3.4. Общие представления о симметрии молекул	19
Литература	25
<b>2. Спектральные методы исследования в химии поверхности</b>	27
2.1. Прямое измерение поглощения света в веществе Метод «на пропускание».	27
2.2. Спектроскопия диффузного отражения	30
2.2.2. Чувствительность методики диффузного отражения	32
2.2.3. Контрастность спектров диффузного отражения	33
2.2.4. Количественные измерения	33
2.3. Фотоакустический метод	34
2.3.1. Генерация фотоакустического сигнала	35
Литература	38
<b>3. Теоретические основы спектроскопии с Фурье-преобразованием</b>	40
3.1. Формирование спектра в оптических приборах с Фурье-преобразованием	40
3.2. Преобразование Фурье	44
3.3. Эффект ограниченной интерферограммы. Аппаратная функция Фурье-спектрометра. Аподизация	46
3.4. Разрешающая способность прибора	49
3.5. Влияние аподизации на спектральное разрешение прибора	50
3.6. Способы улучшения спектра. Коррекция возможных ошибок измерения	51
3.6.1. Эффект влияния шага дискретизации. Дополнение нулями	51
3.6.2. Коррекция фазы	52
3.7. Современные интерферометры	54
3.8. Получение спектра пропускания образца	61
Литература	62
<b>4. Природа поверхности оксидных катализаторов</b>	63
4.1. Особенности объектов исследования	64
4.2. Спектральные проявления поверхности оксидных систем	65
4.3. Молекулярные формы адсорбции кислорода	67
4.4. Гидроксильный покров	68
4.5. Спектральные свойства оксидных поверхностей в ближней ИК-области	71
Литература	75

<b>5. Определение природы центров поверхности и их химических свойств методом молекул-зондов</b>	76
5.1. Адсорбция монооксида углерода	77
5.2. Адсорбция пиридина	83
5.3. Адсорбция аммиака	85
5.4. Адсорбция алканов	88
5.5. Хлороформ. Дейтерохлороформ	90
5.6. Методы измерения силы кислотных и основных центров на поверхности	90
5.6.1. Измерения силы протонных центров на поверхности	92
5.6.2. Методы измерения силы льюисовских кислот	94
5.6.3. Определение основных свойств	97
Литература	98
<b>6. Исследование механизмов реакций методом ИК-спектроскопии in situ</b>	100
Литература	107
Заключение	109

## ВВЕДЕНИЕ

Инфракрасная (ИК) спектроскопия является одним из наиболее эффективных спектроскопических методов анализа химии поверхности гетерогенных катализаторов. Она позволяет напрямую контролировать взаимодействия между сорбированными молекулами и катализаторами. В первых главах пособия изложены базовые принципы теории колебаний молекул и появления ИК-спектров, рассмотрены типы колебаний и факторы, влияющие на их частоты. Приведены основные приемы и методы регистрации спектров твердых веществ: прямое пропускание-поглощение света, диффузное отражение (ДО), а также фотоакустическая спектроскопия. Прямые измерения являются самым точным методом определения концентрации веществ методами оптической спектроскопии, однако требуют специальной обработки при подготовке образцов для анализа. Режим диффузного отражения исключает специальную механическую обработку образцов, однако получение количественной информации из спектров ДО сопряжено с определенными ограничениями. Особенности и возможности этого метода детально разобраны во 2-ом разделе. Здесь же приведены основные принципы фотоакустической спектроскопии, применение которой наиболее актуально для непрозрачных твердых образцов.

Значительный прорыв в практическом применении ИК-спектроскопии для исследования химических процессов, в том числе и на поверхности, произошел в 1980-х годах после замены обычных дисперсных спектрометров на технику с Фурье-преобразованием (FTIR). В результате резко сократился масштаб временной шкалы записи спектра - от нескольких минут до секунд и значительно выросла чувствительность метода. Теоретические основы спектроскопии с Фурье-преобразованием, формирование и способы улучшения спектра, а также устройство современных интерферометров рассмотрены в третьем разделе пособия.

В 4-ой и 5-ой разделах проанализированы основные направления применения ИК-спектроскопии к исследованию гетерогенных катализаторов. Значительное внимание уделено поверхности оксидных систем - типичных твердых кислотных катализаторов. Показаны возможности ИК-спектроскопии для обнаружения и измерения на поверхности льюисовских и бренстедовских центров, установления их структуры и роли в каталитических превращениях. Детально рассмотрены спектры наиболее типичных молекул-зондов, адсорбция которых на поверхности широко используется для анализа ее химического строения. Завершают пособие примеры изучения механизмов каталитических реакций с помощью спектроскопии *in situ*, когда в условиях реакции удается зарегистрировать не только конечные, но и промежуточные продукты.

# 1. Теоретические основы инфракрасной спектроскопии

Инфракрасная (ИК) спектроскопия является одним из самых распространенных методов молекулярной спектроскопии и занимается изучением колебательных спектров молекул. Эти спектры определяются строением молекулы и связаны с переходами между колебательными энергетическими состояниями или в классической интерпретации, с колебаниями атомных ядер относительно равновесных положений. Число и частоты полос зависят, во-первых, от числа образующих молекулу атомов, масс атомных ядер, геометрии и симметрии равновесной ядерной конфигурации, и во-вторых, от потенциального поля внутримолекулярных сил. Таким образом, колебательные спектры являются чрезвычайно специфическими и чувствительными характеристиками молекул, чем и объясняется широкое применение их в химических исследованиях.

## 1.1. Виды движения в молекуле и типы молекулярных спектров

Молекула представляет собой динамическую систему, состоящую из атомов, которые соединены в одно целое силами, обусловленными электронным взаимодействием квантового характера. В квантово-механической модели молекула является устойчивой системой ядер и электронов. В молекуле имеется четыре вида движений: поступательное  $E_{\text{пост}}$ , электронное  $E_{\text{эл}}$  (движение электронов вокруг ядер), колебательное  $E_{\text{кол}}$  (колебание ядер около их положений равновесия) и вращательное  $E_{\text{вращ}}$  (вращение молекулы как целого в пространстве). В адиабатическом приближении (при пренебрежении поступательной составляющей, как не квантующейся) энергия молекулы может быть представлена в виде суммы энергий отдельных видов движений:

$$E = E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вращ}}. \quad (1.1)$$

Такое разделение возможно, поскольку величины энергий различаются на порядки, а именно:

$$E_{\text{эл}} \gg E_{\text{кол}} \gg E_{\text{вращ}}$$

Согласно квантовым представлениям молекула может находиться лишь в определенных энергетических состояниях. С хорошей степенью приближения можно квантовать сначала электронную энергию, затем колебательную энергию при заданной электронной энергии и, наконец, вращательную энергию при заданных  $E_{\text{эл}}$  и  $E_{\text{кол}}$ . В формуле (1.1) каждый член принимает определенные значения. Энергию молекулы можно рассматривать как совокупность относительно далеко расположенных

электронных уровней, к каждому из которых примыкают более близко расположенные колебательные уровни, окруженные в свою очередь часто расположенными вращательными уровнями.

Итак, у всякой молекулярной системы существуют определенные энергетические состояния, связанные с различными видами движения **молекулы**, ее атомных ядер и электронов, т.е. может осуществляться квантовый переход между каким-то состоянием с собственным значением энергии  $E''$  и некоторым другим состоянием с энергией  $E'$ . По закону сохранения энергии разность энергий этих двух состояний:

$$\Delta E = E' - E'' = h\nu \quad (E' > E'')$$

Эта энергия может приобретаться или отдаваться, в частности за счет *поглощения* или *испускания* кванта электромагнитного излучения  $h\nu$ , энергия которого совпадает с  $\Delta E$ . Таким образом, в спектре появляется полоса (линия) поглощения или испускания с частотой  $\nu$ .

При таком квантовом переходе могут изменяться все три части полной энергии молекулы, причем

$$\Delta E_{эл} \gg \Delta E_{кол} \gg \Delta E_{вращ.}$$

что приводит к тому, что электронные, колебательные и вращательные переходы лежат в различных областях спектра (см. табл.1.1).

*Спектр* можно представить как последовательность квантов энергии электромагнитных колебаний, поглощенных, выделившихся или рассеянных при многочисленных переходах атомов или молекул из одних энергетических состояний в другие. Частота поглощаемого или испускаемого света (число колебаний в секунду, Гц) определяется простым выражением:

$$\nu = \frac{E' - E''}{h} = \frac{E'_{эл} - E''_{эл}}{h} + \frac{E'_{кол} - E''_{кол}}{h} + \frac{E'_{вращ} - E''_{вращ}}{h} \quad (1.2)$$

где  $E'$  - состояние с большей энергией,  $E''$  - состояние с меньшей энергией  
 $h=6,626 \times 10^{-34}$  - Дж с — постоянная Планка.

Электронно-колебательно-вращательные спектры (сокращенно — электронные), требующие наибольшей энергии, располагаются в ультрафиолетовой и видимой областях спектра (см. табл.1.1). Отдельные полосы в этих спектрах соответствуют

различным  $\Delta E_{\text{кол}}$  при заданных  $\Delta E_{\text{эл}}$ , а отдельные линии в полосах — различным  $\Delta E_{\text{вращ}}$  при заданных  $\Delta E_{\text{эл}}$  и  $\Delta E_{\text{кол}}$ .

Табл. 1.1

*Спектральные диапазоны, используемые в молекулярной спектроскопии*

Область	Длина волны, мкм	Волновое число, см <sup>-1</sup>
Видимая	0,4-0,8	25000-12500
Ближняя ИК	0.8-2,5	12500-4000
Средняя ИК	2,5-25	4000-400
Дальняя ИК	25-100	400-10

Если молекула находится в основном электронном состоянии и электронное состояние не изменяется при взаимодействии с излучением, т. е.  $\Delta E_{\text{эл}} = 0$ , то получаем

$$\nu = \frac{E' - E''}{h} = \frac{E'_{\text{кол}} - E''_{\text{кол}}}{h} + \frac{E'_{\text{вращ}} - E''_{\text{вращ}}}{h} \quad (1.3)$$

В этом случае возникают колебательно-вращательные спектры (сокращенно — колебательные), лежащие в инфракрасной области спектра. Отдельные полосы в этих спектрах соответствуют  $\Delta E_{\text{вращ}}$  при заданных  $\Delta E_{\text{кол}}$ . Если  $\Delta E_{\text{эл}} = 0$  и  $\Delta E_{\text{кол}} = 0$  и изменяется только вращательная энергия, то

$$\nu = \frac{E' - E''}{h} = \frac{E'_{\text{вращ}} - E''_{\text{вращ}}}{h} \quad (1.4)$$

Тогда появляются лишь вращательные спектры, лежащие в дальней инфракрасной и микроволновой областях и состоящие из отдельных линий, соответствующих различным  $\Delta E_{\text{вращ}}$ . В табл. 1.1. приведены границы спектральных диапазонов.

Поскольку скорость распространения электромагнитного излучения в вакууме является величиной постоянной ( $c = 29997925 \pm 3$  м с<sup>-1</sup>), длина волны  $\lambda$  и частота  $\nu$  (Гц) связаны соотношением:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

В ИК спектроскопии часто используют волновое число  $\tilde{\nu}$ , (см<sup>-1</sup>) - величину обратную длине волны и отвечающее числу волн, приходящихся на 1 см. Тогда энергия электромагнитного излучения может быть выражена как величина обратная длине волны, при этом шкала частот пропорциональна шкале волновых чисел.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu}$$

Согласно установившейся практике частоты ( $\nu$ ) и волновые числа ( $\tilde{\nu}$ ) обозначают одним и тем же символом  $\nu$ . При этом нередко, приводя данные для переходов в волновых числах, говорят о частоте переходов. В силу пропорциональности шкал частот и волновых чисел подобная терминология обычно не приводит к недоразумениям.

Отметим, что название «колебательные спектры» применяют как к инфракрасным колебательно-вращательным спектрам, так и к колебательно-вращательным спектрам комбинационного рассеяния.

## 1.2. Колебательное движение и инфракрасные спектры молекул. Гармонические и ангармонические колебания

Колебательные уровни энергии можно найти путем решения задачи о движении ядер. По сравнению с перемещением электронов ядра движутся относительно медленно, так что с хорошим приближением их можно считать неподвижными. Тогда изменение положения электронов можно рассматривать при заданном положении ядер. Электронная энергия молекулы будет функцией координат ядер ( $\mathbf{r}$ )

Простейшей моделью исследования молекулярных колебаний является двухатомная молекула. Молекулу АВ (или двухатомную группировку в составе органической молекулы) можно представить в виде двух шариков с массами  $m_A$  и  $m_B$ , связанных между собой пружиной (упругой связью) с равновесным расстоянием  $r_e$  (рис.1.1а). При смещении шариков А и В из положения равновесия на расстояние  $\Delta r$  возникает возвращающая сила  $F$  (рис. 1.1б), стремящаяся вернуть систему АВ в исходное равновесное положение. Сила  $F$  описывается с помощью закона Гука:

$$F = -f\Delta r,$$

$\Delta r = r - r_e$  – изменение длины пружины (связи);  $f$  – силовая постоянная пружины (связи).

Движение, происходящее после смещения шариков (атомов) А и В из положения равновесия называется простым гармоническим колебанием. В соответствии с законом Гука (энергия пропорциональна квадрату перемещения) колебания могут быть описаны параболической потенциальной кривой гармонического осциллятора (рис. 1.2), согласно уравнению:

$$V = -\frac{f \times \Delta r^2}{2} \quad (1.5)$$

где  $f$  – силовая постоянная химической связи;  $\Delta r$  – смещение атомов из положения равновесия. Функция  $V(r)$  представляет собой симметричную параболу, проходящую через точку минимума, соответствующую равновесному межъядерному расстоянию  $r_e$  (рис. 1.2а).

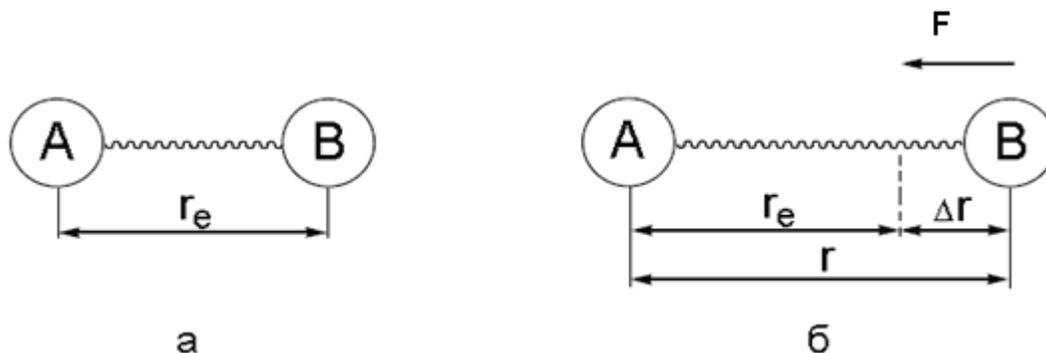


Рис. 1.1. Модель молекулы  $AB$ , состоящей из двух атомов (шариков), соединенных упругой химической связью (пружиной), имеющей равновесное расстояние  $r_e$  (а). Система  $AB$  в состоянии смещения на расстояние  $\Delta r$  (б); появление при этом возвращающей силы  $F$ .

Частота колебаний ( $\nu_0$ ) гармонического осциллятора ( $\text{см}^{-1}$ ) описывается уравнением:

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{\eta}} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{f \frac{m_A + m_B}{m_A m_B}} \quad (1.6)$$

$f$  – силовая постоянная связи, дин/см,  $\eta = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$  – приведенная масса двух атомов с массами  $m_A$  и  $m_B$ , г.

Значение силовой постоянной  $f$  приближенно равно  $5 \cdot 10^5$  дин/см для одинарных связей, и в 2 и 3 раза больше для двойных и тройных связей соответственно. Применение этой формулы для С-Н связи с учетом масс атомов углерода ( $19,8 \cdot 10^{24}$  г) и водорода ( $1,64 \cdot 10^{24}$  г), дает величину частоты колебаний С-Н связи  $3040 \text{ см}^{-1}$ . Действительно, частоты валенных колебаний метильных  $\text{CH}_3$  и метиленовых  $\text{CH}_2$  групп находятся, как правило, в диапазоне  $2960\text{-}2850 \text{ см}^{-1}$ . Расчет, естественно, приближителен, поскольку не учитывались взаимодействия связей, возникающие внутри любой молекулы. Вычисление частот и форм нормальных колебаний любой молекулы сопровождаются построением функции потенциальной энергии. Наиболее полная потенциальная функция должна

включать члены, описывающие взаимодействие между всеми атомами в молекуле, независимо от того, связаны они или нет.

Наблюдаемые экспериментально частоты колебаний используются в свою очередь для вычисления силовых постоянных связей в молекулах (обратная колебательная задача). Причем для многоатомных молекул выражение 1.6. становится гораздо более сложным, так как в каждое колебание вовлекается много атомов, а тем самым и много силовых постоянных.

Колебательная энергия **квантована**. Это означает, что осциллятор может находиться только в определенных энергетических состояниях. На низшем уровне молекула не покоится, а колеблется с некоторой частотой около положения равновесия. Решение уравнения Шредингера для гармонического осциллятора дает дискретные значения энергии:

$$E_{\text{кол}} = h\nu_0\left(\nu + \frac{1}{2}\right), \quad (1.7)$$

где  $h$  – постоянная Планка;  $\nu$  - колебательное квантовое число, которое может принимать только положительные целочисленные значения;  $\nu_0$  – частота основного колебания (в Гц).

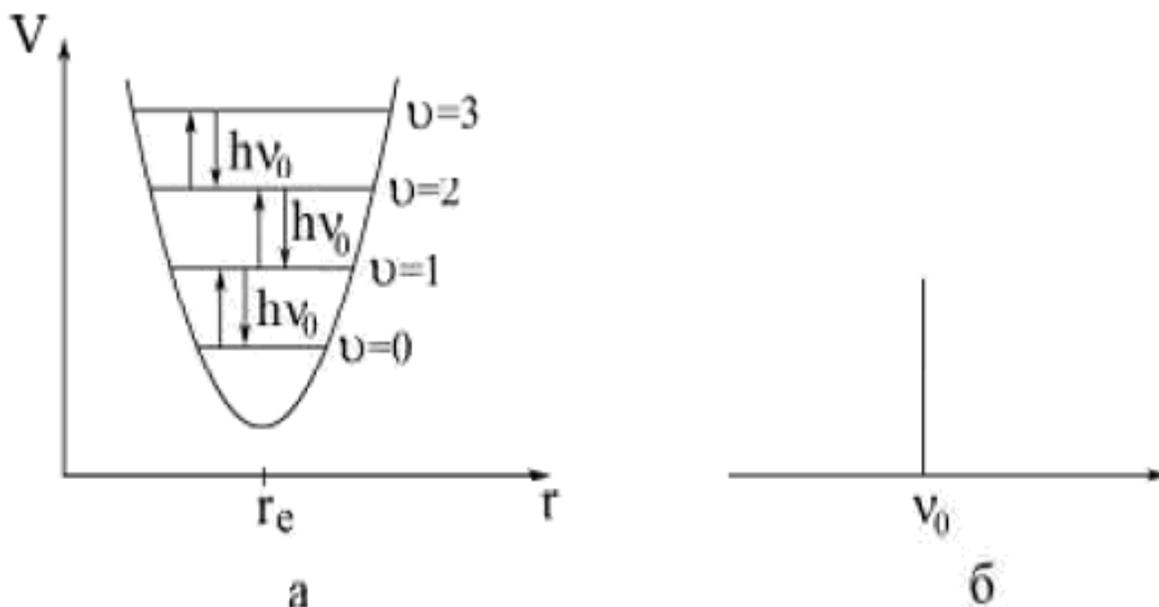


Рис. 1.2. Кривая потенциальной энергии и уровни колебательной энергии гармонического осциллятора (а). Схематический колебательный спектр гармонического осциллятора (б)

Наименьшее возможное значение энергии в соответствии с принципом неопределенности Гейзенберга, не равно нулю, а равно  $\frac{h\nu}{2}$ . Эта энергия называется энергией нулевой точки. Отсюда вытекает важное правило отбора для гармонического осциллятора

$$\Delta v = \pm 1,$$

т.е. колебательное квантовое число должно изменяться точно на 1, и спектр такого осциллятора состоит только из одной линии с энергией  $h\nu_0$ , так как энергетические уровни расположены на равных расстояниях друг от друга (см. рис. 1.2б). Для малых колебательных квантовых чисел гармонический осциллятор является вполне реалистической моделью. С увеличением квантового числа возрастает отклонение от идеальности, уровни энергии достигают определенного предела, где молекулы распадаются («пружина рвется»).

Молекулярные колебания в действительности не являются «гармоническими». Это означает, что потенциальная энергия может быть не симметричной функцией относительно положения равновесия колеблющихся масс и не подчиняться простому выражению типа 1.5. Реалистическая потенциальная кривая для молекул по форме напоминает кривую, приведенную на рис. 1.3, а.

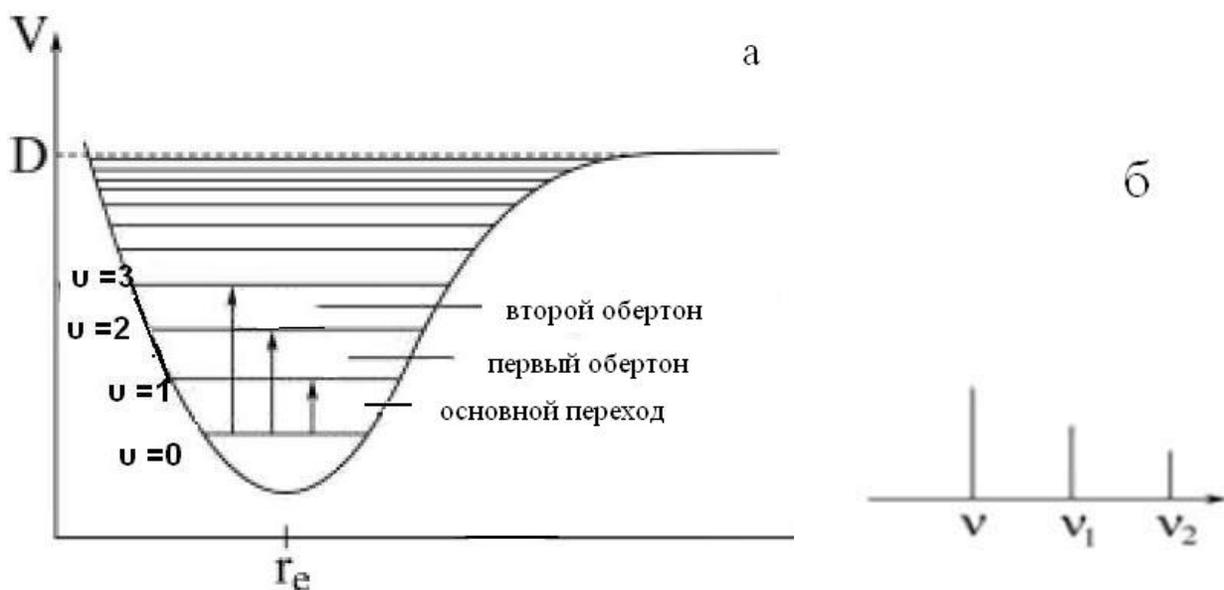


Рис. 1.3 Кривая потенциальной энергии ангармонического осциллятора (а)  
Схематический колебательный спектр ангармонического осциллятора (б).

Для аналитического описания потенциальной функции ангармонического осциллятора  $V_{\text{ангарм}}$  больше всего подходит потенциал Морзе:

$$V_{\text{ангарм}} = D(1 - e^{-a\Delta r})^2, \quad (1.8)$$

где  $D$  – энергия диссоциации связи;  $\Delta r$  – смещение атомов из положения равновесия;  $a$  – постоянная, определяемая выражением:

$$a = 2\pi\nu_0 \sqrt{\frac{\eta}{2D}} \quad (1.9)$$

где  $\nu_0$  – частота осциллятора (в Гц);  $\eta$  – приведенная масса.

**Ангармоничность колебаний** реальных молекул проявляется, прежде всего, в нарушении правила отбора ( $\Delta\nu = 1$ ), так что со снижением вероятности, т.е. интенсивности, становятся возможны переходы не только на соседние, но и на более высокие энергетические уровни с  $\Delta\nu = +2, +3$ , то есть возникают колебания с частотами  $\nu_{0-2}, \nu_{0-3}$ . Эти колебания называют обертонами. В результате в спектре ангармонического осциллятора наряду с полосой основного колебания ( $\nu_{0-1}$ ) появляются дополнительные линии (рис.1.3.б). Переход с нулевого уровня на второй ( $\nu_{0-2}$ ) – отвечает первому обертону, а частота колебаний второго обертона ( $\nu_{0-3}$ ) возникает при переходе с уровня  $\nu=0$  на третий колебательный уровень (рис.1.3).

Ангармоничность колебаний молекул выражается также в изменении расстояния между энергетическими уровнями (рис. 1.3). По мере увеличения квантового числа ( $\nu$ ) они будут располагаться плотнее друг к другу. Заселенность различных колебательных уровней молекулами определяется распределением Больцмана. Вследствие постепенного сближения уровней ангармонического осциллятора частота первого обертона  $\nu_{0-2}$  немного меньше, чем удвоенная частота основного перехода  $\nu_{0-1}$ , а частота второго обертона  $\nu_{0-3}$  меньше, чем утроенная частота  $\nu_{0-1}$ .

### 1.3. Симметрия молекул. Типы нормальных колебаний

#### 1.3.1. Интенсивность колебаний и правило отбора в ИК спектрах

Многоатомную молекулу в пространстве можно упрощенно представить системой шариков, связанных пружинками. Шарик совершает около положения равновесия (минимума потенциальной энергии) сложное колебательное движение с

малыми амплитудами колебаний. Одновременно вся эта система вращается в пространстве вокруг центра тяжести.

Любое сложное колебательное движение можно рассматривать как суперпозицию колебаний ряда гармонических осцилляторов. Такие колебания называются «нормальными». Энергия каждого нормального колебания квантована и, если пренебречь ангармоничностью, выражается, как и для двухатомной молекулы, формулой:

$$E(\nu_i) = h\nu_i \left(\nu_i + \frac{1}{2}\right), \quad (1.10)$$

где колебательное квантовое число  $\nu_i$  принимает значения 0, 1, 2, 3, ... Полная энергия колебания многоатомной молекулы (системы, состоящей из  $i$  гармонических осцилляторов) равна сумме энергий их нормальных колебаний. Число возможных нормальных колебаний соответствует числу *колебательных* степеней свободы в системе из  $N$  частиц (атомов).

Известно, что общее число степеней свободы системы из  $N$  частиц равно  $3N$ , что соответствует числу координат, необходимых для определения положения системы в пространстве. Это положение можно задать тремя координатами центра масс. Из них 3 степени свободы приходятся на поступательное движение и 3 — на вращательное. Поэтому число колебательных степеней свободы молекулы из  $N$  атомов равно  $3N - 6$ . У линейных молекул, таких как HCl, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> есть только две вращательные степени свободы, так как вращение вокруг оси, проходящей через все атомы, не совершается. Таким образом, у нелинейной молекулы из  $N$  атомов имеется  $3N - 6$  нормальных колебаний, а у линейной  $3N - 5$ .

В зависимости от симметрии молекулы в ИК-спектрах могут проявляться (быть активны) либо все нормальные колебания, либо часть из них. Всякая двухатомная молекула имеет некоторое распределение электрического заряда вдоль связи, соединяющей центры атомов. При осциллирующем колебании такой молекулы изменяется распределение электрического заряда. К поглощению или эмиссии приводят колебания, при которых происходит *изменение дипольного момента* молекулы. В гомоядерной двухатомной молекуле растяжение связи, очевидно, не меняет нулевого дипольного момента, следовательно, молекулы такого типа (например, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> и т.п.) не будут давать ИК колебательный спектр. В случае двухатомной гетероядерной молекулы (например, HCl, HBr, CO и др.) с изменением длины связи при колебании будет

изменяться и дипольный момент, эти молекулы дают колебательный спектр поглощения и испускания.

*Правила отбора* при переходе многоатомных молекул из одного колебательного состояния в другое осуществляются как по квантовым числам (специфическое правило отбора для гармонического осциллятора):

$$\Delta v_i = 1, 2, 3, \dots$$

так и по активности колебаний в ИК- и КР-спектрах, с учетом точечной группы симметрии, к которой принадлежит молекула (см. гл. 1.3.4). Если при нормальном колебании происходит такое движение ядер, что частная производная от собственного дипольного момента молекулы  $\mu$  по нормальной координате  $Q_i$  не равна нулю:

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \right)_{Q_i=0} \neq 0 \quad (1.11)$$

то это колебание наблюдается (активно) в ИК-спектре поглощения. Нормальные координаты  $Q_i$  являются линейной комбинацией естественных координат  $q_i$  (т. е. изменений межъядерных расстояний и углов по отношению к равновесному состоянию).

Если при том или ином нормальном колебании частная производная от поляризуемости молекулы  $\alpha$  (то есть, степени деформации электронной оболочки относительно ядер) по координате  $Q_i$  не равна нулю:

$$\left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} \right)_{Q_i=0} \neq 0 \quad (1.12)$$

то это колебание наблюдается (активно) в КР-спектре. Таким образом, чтобы получить полный набор нормальных колебаний (а следовательно, и положение колебательных уровней энергии) многоатомной молекулы, необходимо изучить ее ИК- и КР-спектры.

Каждому нормальному колебанию соответствуют определенные смещения атомов из положения равновесия. Для возникновения спектра ИК-поглощения необходимо взаимодействие ИК излучения с молекулой и изменение дипольного момента при ее колебании. Очевидно, это условие выполняется не для всех нормальных колебаний молекулы. Рассмотрим в качестве простейшего примера формы колебаний линейной молекулы  $\text{CO}_2$  для которой должно быть четыре нормальных колебания (рис.1.4). Дипольный момент этой симметричной молекулы в основном (невозмущенном) состоянии равен нулю. При полносимметричном колебании (рис. 1.4,1) происходит синхронное движение атомов кислорода по направлению к центральному атому

углерода и от него, т. е. сохраняется симметрия молекулы и не происходит изменения дипольного момента, соответственно в ИК-спектре отсутствует эта полоса поглощения. При антисимметричном колебании (рис. 1.4,2), дипольный момент изменяется, становится возможным ИК-поглощение и в ИК-спектре наблюдается полоса при  $2350 \text{ см}^{-1}$ .

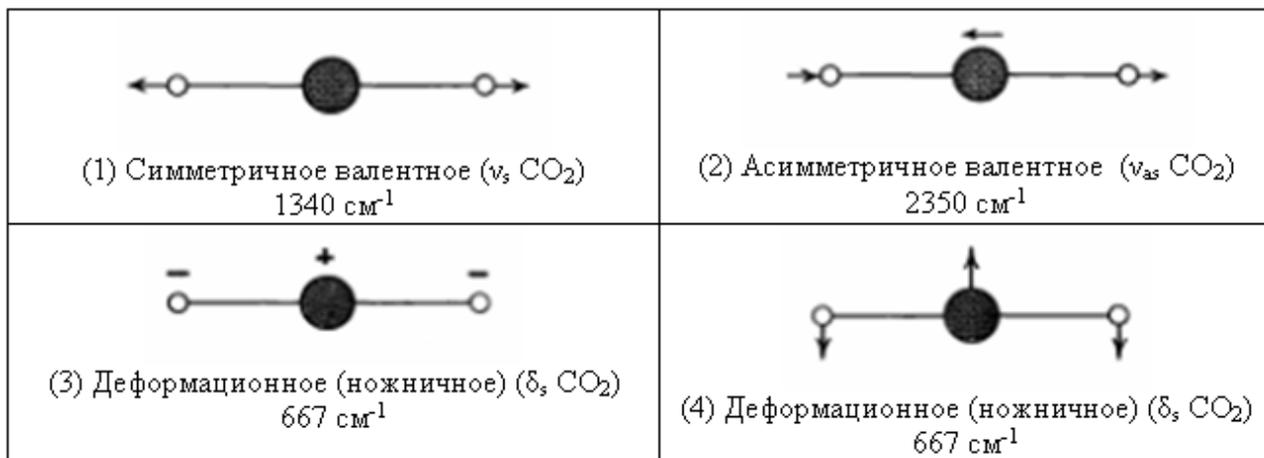


Рис. 1.4. Формы нормальных колебаний молекулы  $\text{CO}_2$

Вопрос об интенсивностях ИК-полос тесно связан с изменениями электронной конфигурации в процессе колебания, и в явном виде может быть решен только путем расчета полной волновой функции молекулы. Однако эмпирические корреляции интенсивности со структурой полезны.

Если  $a_\nu$  — коэффициент поглощения при частоте  $\nu$ , то основное соотношение между наблюдаемыми интегральными интенсивностями и дипольным моментом связи  $\mu$  (в первом приближении) записывается в виде

$$\int a_\nu d\nu = \frac{N\pi}{3c^2} \left[ \frac{\partial \mu}{\partial Q} \right]^2, \quad (1.13)$$

где  $Q$  - нормальная координата колебания,  $N$  — число молекул в  $1 \text{ см}^3$  образца,  $c$  и  $\pi$  имеют обычные значения. Левая часть уравнения может быть измерена для изолированных полос ИК-спектра.

Таким образом, согласно правилам отбора в ИК спектре могут обнаруживаться в качестве основных частот только такие колебания, тип симметрии которых совпадает с типом симметрии по крайней мере одной составляющей дипольного момента  $\mu$  для

рассматриваемой точечной группы. Общие представления о симметрии молекул будут кратко рассмотрены в гл. 1.3.4.

Отметим, что чисто колебательных спектров свободных многоатомных молекул не существует. Каждое колебательное состояние имеет свой собственный набор вращательных состояний, поэтому в газовой фазе всегда наблюдаются колебательно-вращательные спектры, имеющую сложную структуру полос. В конденсированной фазе из-за межмолекулярного взаимодействия вращение молекул затруднено и вращательная структура обычно отсутствует.

### 1.3.2. Характеристические частоты. Область «отпечатков пальцев»

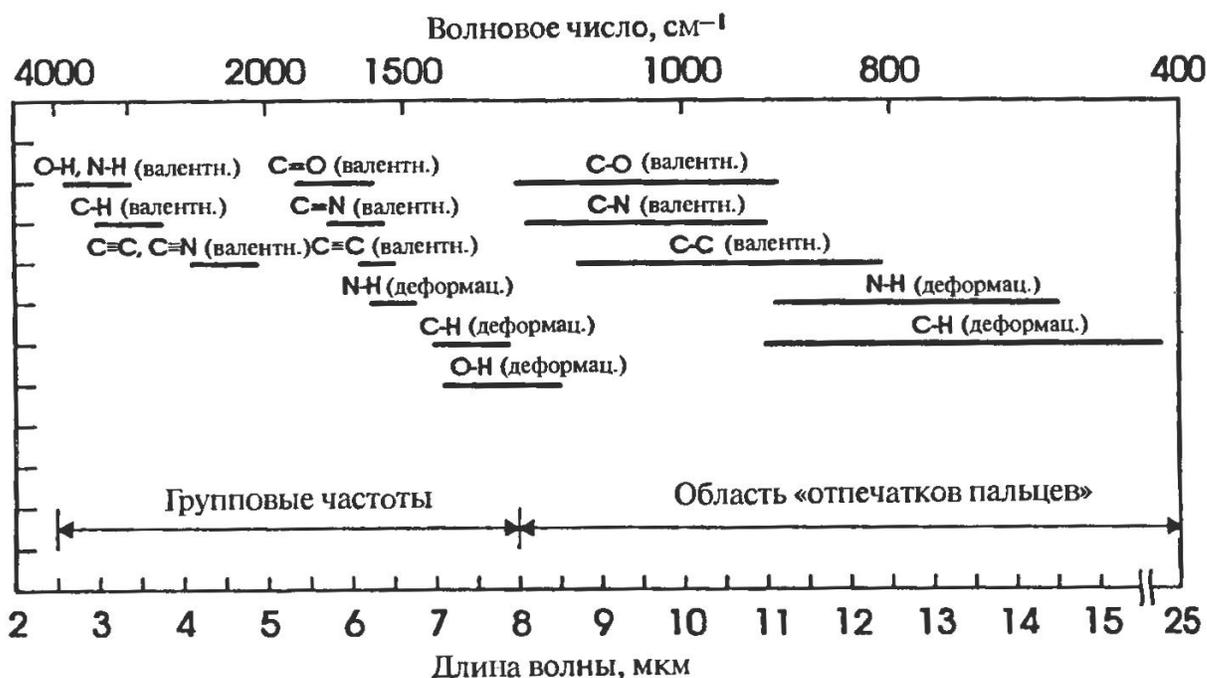
При сравнении большого числа спектров различных молекул обнаружено, что колебательные полосы определенных групп атомов (например, C=C, C=O, CH<sub>3</sub> и др.) имеют одинаковые или близкие частоты независимо от окружающих их групп. Такие полосы называют **характеристическими** или групповыми. Они часто позволяют быстро и однозначно подтвердить наличие или отсутствие фрагмента, ответственного за поглощение. Энергия характеристического колебания сосредоточена в основном на определенной связи. Поэтому ковалентную связь X-Y в молекуле можно приближенно рассматривать как двухатомную молекулу и ее частоту  $\nu$  (при знании соответствующей силовой постоянной) рассчитать по уравнению 1.6 не учитывая того, что силовая постоянная  $f$ , межъядерное расстояние и массы всех атомов взаимосвязаны.

Например, в связях X-H легкий атом водорода колеблется относительно более тяжелого атома X (C, N, O и т.п.). Движение главным образом сосредоточено на более легком атоме, и, следовательно, подвергается незначительному влиянию остальной части молекулы. Частоты полос поглощения валентных колебаний X-H имеют наибольшее значения среди других X-Y колебаний, поскольку приведенная масса ( $\eta$ , урав. 1.6.) напротив, имеет наименьшую величину за счет легкого водородного атома. Замена водорода на дейтерий приводит к изменению приведенной массы, что сдвигает спектр в сторону меньших частот. Например, колебания связи OH в молекуле воды, наблюдаются при  $\sim 3700 \text{ см}^{-1}$ , а  $\nu(\text{OD})$ - в области  $2700 \text{ см}^{-1}$  (это обстоятельство часто используют при исследовании свойств поверхности катализатора - гидроксильного покрова, молекул-зондов D<sub>2</sub>O, CD<sub>3</sub>CN, и др.).

Другой тип характеристических частот возникает вследствие того, что связанные атомы имеют близкие массы, и их колебания слабо взаимодействуют с остальной частью

молекулы. Примерами такого рода являются частоты валентных колебаний кратных связей, как в группах  $>C=O$  и  $C\equiv N$ .

Аналогично и другие более или менее изолированные группы как фенильная, связанная с углеродом, или метильная - с кремнием, находятся в слабом колебательном взаимодействии с остальной частью молекулы, по крайней мере, для некоторых нормальных колебаний. Наборы характеристических колебаний сведены в таблицы, которые можно найти в книгах, приведенных в конце главы. В обобщенном виде основные области приведены ниже:



Наиболее информативными при интерпретации ИК-спектров являются области групповых частот при  $2500-1500\text{ cm}^{-1}$  и  $4000-2500\text{ cm}^{-1}$ . Анализ первой из них позволяет определить в структуре соединения неопредельные фрагменты:  $C=C$ ,  $C\equiv C$ ,  $C=O$ ,  $C=N$ ,  $C\equiv N$ , ароматические и гетероароматические ядра. Полосы поглощения в области  $4000-2500\text{ cm}^{-1}$  позволяют однозначно идентифицировать такие функциональные группы как O-H, N-H, S-H, а также различные типы связей углерод-водород. Область спектра в диапазоне  $1500-600\text{ cm}^{-1}$  характерна для валентных колебаний простых связей: C-C, C-N, C-O и деформационных колебаний простых связей X-H: C-H, O-H, N-H. Она получила специальное название - области «отпечатков пальцев», т.к. положение и интенсивность полос поглощения в этом диапазоне строго индивидуальны для каждого конкретного органического соединения.

### 1.3.3. Факторы, влияющие на частоты колебаний. Типы колебаний

**Массы** взаимодействующих атомов, как мы видели, имеют существенное влияние на частоту колебаний. Малая масса атомов водорода приводит к тому, что частоты колебаний связей С-Н, О-Н, N-H составляют 3000-3500 см<sup>-1</sup>. Частоты колебаний простых связей С-С лежат в области 1000 см<sup>-1</sup>. Это находится в соответствии с тем что, приведенная масса связей С-С значительно больше приведенной массы связей С-Н. Для связей, содержащих тяжелые атомы, частоты колебаний еще меньше. Например, для связи С-Cl частота колебаний составляет около 700 см<sup>-1</sup>, а для связи С-I - около 500 см<sup>-1</sup>.

Меньшее значение, чем массы атомов, в положении полосы колебания в спектре имеет различие силовых постоянных. Однако в некоторых случаях **силовая постоянная связи** может играть и определяющую роль. Например, при сравнении С-Н и F-Н групп на основе только масс атомов можно прийти к заключению, что частоты валентных колебаний связи F-Н должны быть ниже частот валентных С-Н колебаний. Однако для атомов первых двух рядов периодической таблицы увеличение силовых постоянных слева направо вдоль периода имеет больший эффект, чем увеличение их масс атомов. Поэтому частота F-Н колебаний больше (4138 см<sup>-1</sup>), чем группы С-Н (3040 см<sup>-1</sup>).

Кроме того, можно сравнить положения полос различных колебаний одних и тех же атомов. Изменение углов между связями происходит гораздо легче, чем изменение длин этих связей. Силовая постоянная для изменения углов  $f_{\text{деф}}$  мала по сравнению с силовой постоянной для изменения длин связей  $f_{\text{вал}}$ .

$$f_{\text{деф}} \ll f_{\text{вал}}$$

Обычно  $f_{\text{деф}}$  примерно в десять раз меньше чем  $f_{\text{вал}}$ . Например, в метане силовая постоянная для изменения углов Н-С-Н почти в 12 раз меньше силовой постоянной для изменения длин связей С-Н.

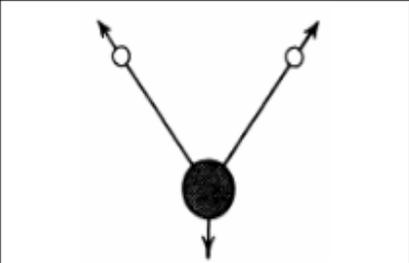
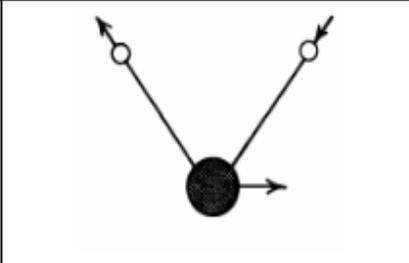
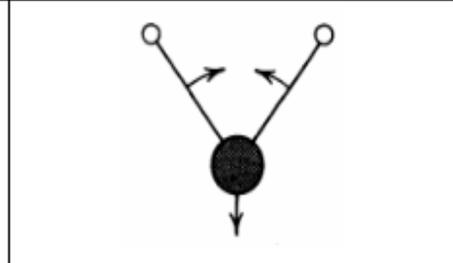
**Геометрия** и, соответственно, **симметрия** молекулы оказывают существенное влияние на частоту и интенсивность спектра поглощения. Отсутствие характеристического поглощения в определенном виде спектра не должно обязательно указывать на отсутствие данной группы. Например, валентное колебание двойной связи С=С не проявляется в спектрах таких симметричных молекул как СН<sub>2</sub>=СН<sub>2</sub>, ССl<sub>2</sub>=ССl<sub>2</sub> или транс-изомеров НСХ=ХСН, поскольку колебание происходит около центра симметрии и не вызывает изменения дипольного момента. Только в цис-изомерах молекул олефинов типа НСХ=НСХ наблюдаются интенсивные полосы поглощения

двойных связей при  $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$ , поскольку здесь в изменение дипольного момента вносят вклад колебания СН и СХ связей.

Аналогичным образом снятие симметрии колебания может происходить при переходе от газовой или жидкой фазы к твердому состоянию или при адсорбции молекул на различные поверхности. Примеры такого нарушения симметрии колебаний рассмотрены в разделе 4.5 для адсорбированных на поверхности катализаторов молекул-зондов (алканов).

По форме **нормальные колебания** делятся на **валентные**, обычно обозначаемые  $\nu$  и **деформационные**  $\delta$ . Валентные колебания представляют собой смещение атомов от положения равновесия вдоль оси связи, так что межатомное расстояние увеличивается или уменьшается. Для возбуждения таких колебаний требуются сравнительно большие энергии. Деформационные колебания могут состоять в изменении угла между связями с общим атомом или изменением положения отдельных фрагментов молекулы относительно остальной ее части. Например, ножничное (scissors), крутильное (twist), маятниковое (rocking), веерное (wagging), крутильное –torsion и др.

*Валентные* колебания подразделяются на симметричные и асимметричные. Например, для нелинейной трехатомной молекулы должны наблюдаться три нормальных колебания, показанные ниже на примере молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ :

		
Симметричное валентное ( $\nu_s \text{ OH}$ ) $3652 \text{ см}^{-1}$	Асимметричное валентное ( $\nu_{as} \text{ OH}$ ) $3756 \text{ см}^{-1}$	Деформационное (ножничное) ( $\delta, \text{HOH}$ ) $1596 \text{ см}^{-1}$

Видно, что деформационное ( $\delta$ ) колебание расположено в области более низких частот, по сравнению с частотами валентных ( $\nu$ ) колебаний.

Следует отметить об **ограничениях** при пользовании *концепции групповых* или характеристических частот при идентификации соединений. Отсутствие в молекуле какой-то связи или фрагмента достаточно надежно доказывается на основании отсутствия соответствующих характеристических или групповых в ИК и КР спектрах. В то же время делать заключение о наличии в молекуле тех или иных связей или фрагментов по

наблюдаемым в спектрах полосам, предположительно принимаемым за характеристические, следует с осторожностью. Дело в том, что наблюдаемая полоса может быть обусловлена какими-то совсем другими колебаниями молекулы. Поэтому при использовании характеристических или групповых частот надо рассматривать достаточно широкий интервал возможных для данной группы частот и учитывать относительную интенсивность полос как в ИК, так и в КР спектрах. Так, например, полоса валентных колебаний этиленовой связи  $\nu(\text{C}=\text{C})$  в области  $1600 \text{ см}^{-1}$  интенсивна в спектре КР, тогда как в ИК спектре она слабая, а при центро симметричном замещении совсем не наблюдается. Наоборот, карбонильная полоса очень интенсивна в ИК спектре и гораздо менее интенсивна в спектрах КР.

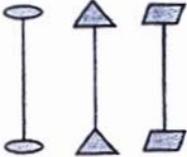
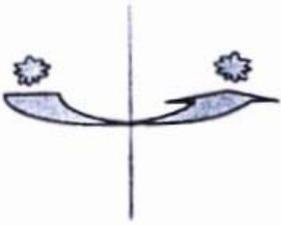
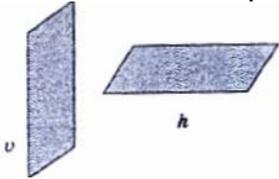
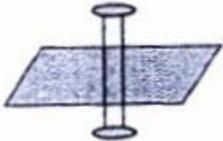
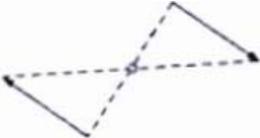
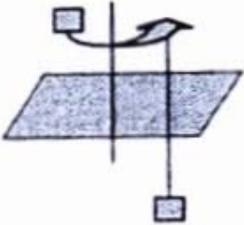
Обнаружение в каком-то интервале частот полосы, которую можно отнести к определенной структурной группе, само по себе не доказывает наличия данной группы в молекуле. Нужно искать несколько характерных для данной группы полос как в ИК, так и в КР спектрах. Иногда для идентификации соединения или, по крайней мере, какого-то фрагмента определенного строения, или типа замещения используют не только характерные полосы, а целые участки спектра, имеющие характерный вид с учетом всех полос и распределения интенсивности в данной области. Это может относиться как к фундаментальным частотам, так и к обертонам и составным частотам.

#### **1.3.4. Общие представления о симметрии молекул**

Важное значение при анализе нормальных колебаний имеет их симметрия, которая определяется свойствами симметрии равновесной ядерной конфигурации молекулы. Симметрия нормальных колебаний определяет их активность (правила отбора) в ИК спектрах и спектрах комбинационного рассеяния (КР).

Под симметрией какого-либо предмета понимается вся совокупность имеющихся у него *элементов симметрии*. Элементом симметрии соответствуют *операции симметрии*, переводящие предмет сам в себя. Возможные комбинации операций симметрии, оставляющие без изменения хотя бы одну точку (в частности, центр масс), называются *точечными группами* симметрии. Для молекул возможны всего пять типов элементов симметрии с соответствующими им операциями симметрии или симметрическими преобразованиями (табл. 1.2).

## Элементы симметрии и соответствующие операции симметрии в молекулах

Символ элемента	Название и схематическое изображение	Операции симметрии и схематическое описание	
$C_n$	Поворотная ось симметрии порядка $n = 2, 3, 4$ 		Поворот вокруг оси на угол $\varphi = \frac{360^\circ}{n} p$ , где $n$ -порядок оси, $p=1, \dots, n-1$
$\sigma$	Плоскость симметрии 		Отражение в плоскости
$i$	Центр инверсии 		Инверсия в точке
$S_n$	Зеркально-поворотная ось симметрии порядка $n$		Поворот вокруг оси на угол $\varphi = \frac{360^\circ}{n} p$ с последующим отражением в плоскости, перпендикулярной оси порядка $n$
$E$	Единичный элемент (идентичность)	Тождественное преобразование (неподвижность) ( $I$ )	

Если молекула рассматривается в системе декартовых координат и у нее имеется только одна ось симметрии  $C_n$ , то эта ось располагается в пространстве вертикально, т.е. совмещается с координатной осью  $z$ . Плоскости симметрии могут быть вертикальными  $\sigma_v$ , если в них лежит координатная ось  $z$ , горизонтальными  $\sigma_h$ , когда они совпадают с

координатной плоскостью  $xz$ , и диагональными  $\sigma_d$ , если они не совпадают ни с одной из координатных плоскостей декартовой системы, а проходят по биссектрисам образуемых плоскостями углов. Центр симметрии по определению должен совпадать с центром масс молекулы и началом декартовой системы координат. Специфическим элементом симметрии линейных молекул является ось порядка бесконечности  $C_\infty$ , совпадающая с прямой, соединяющей атомные ядра. Единичный элемент (идентичность)  $E$ , имеющийся у всех молекул, тривиален, а введение его и операции тождественного преобразования  $I$ , оставляющей молекулу в исходном состоянии, требуется в соответствии с общими положениями теории групп.

Каждая возможная комбинация операций симметрии представляет собой точечную группу. Вообще говоря, любая молекула относится к какой-либо точечной группе симметрии, если не исключать тривиальную группу  $C_1$ , у которой нет элементов, кроме единичного ( $E$ ), и операций, кроме тождественного преобразования ( $I$ ). Остальные точечные группы включают и другие операции симметрии. Для иллюстрации в Табл. 1.3 приведены точечные группы низшей симметрии и примеры относящихся к ним молекул.

**При колебаниях молекулы** возможны только определенные комбинации свойств симметрии смещенной (от равновесной) конфигурации ядер, если иметь в виду ее отношение к операциям симметрии точечной группы. Эти комбинации и представляют типы симметрии, по которым классифицируются нормальные колебания.

Нормальное колебание называется *симметричным* ( $s$ ) по отношению к данной операции симметрии, если при ее выполнении все амплитуды естественных координат или векторы смещений атомов не меняют знака и абсолютного значения (умножаются на  $+1$ ). Колебание *антисимметрично* ( $as$ ) относительно операции симметрии, если при ее выполнении знак смещений меняется на обратный (умножение на  $-1$ ). Нормальное колебание, симметричное относительно всех операций симметрии, образующих точечную группу, к которой принадлежит молекула, называется *полносимметричным*. Все остальные типы нормальных колебаний - *неполносимметричные* или дважды ( $E$ ), или трижды ( $F$ ) вырожденные. При вырожденных колебаниях операция симметрии переводит одну форму колебаний в другую, т. е. векторы смещений умножаются на числа не все равные 1 или все неравные 1.

Точечные группы низшей симметрии и примеры молекул

Обозначение по Шёнфлису	$C_1$	$C_2$	$C_s$	$C_i$
Элементы и операции симметрии	нет кроме $E(I)$	$C_2$	$\sigma$	$i$
Графическое изображение	нет			
Примеры молекул				
$C_{2v}$	$C_{2h}$	$D_2 \equiv V$	$D_{2h} \equiv V_h$	$D_{2d} \equiv V_d$
$C_2, \sigma_{xz}, \sigma_{yz}$	$C_2, i, \sigma_h$	$3C_2$	$3C_2, i, 3\sigma$	$S_4, C_2, 2C'_2, 2\sigma$

Здесь полезно дать краткое объяснение принятых обозначений типов симметрии колебаний и нумерации основных (фундаментальных) частот. В спектроскопической литературе колебания, симметричные по отношению к оси симметрии, относят к типу  $A$ . Нижний индекс или штрих вверху указывает на подтип внутри этого типа. Так индексы  $g$  и  $u$  указывают на четные и нечетные типы симметрии по отношению к операции инверсии. Асимметричные колебания относят к типу  $B$ , дважды вырожденные - к типу  $E$ , трижды вырожденные - к типу  $F$ . Отдельные колебания нумеруются, начиная с самой высокочастотной полосы полностью симметричного типа колебания в порядке убывания частоты, затем переходят к следующему наиболее симметричному типу колебания и

опять проводят нумерацию в порядке убывания частот. Так, для  $\text{CHCl}_3$  валентное колебание  $\text{CH}$  (тип  $A_1$ ),  $\nu_1 = 3033 \text{ см}^{-1}$ , симметричное валентное колебание  $\text{CCl}_3$  (тип  $A_1$ ),  $\nu_2 = 667 \text{ см}^{-1}$ , симметричное деформационное колебание  $\text{CCl}_3$  (тип  $A_1$ ),  $\nu_3 = 364 \text{ см}^{-1}$ , деформационное колебание  $\text{CH}$  (тип  $E$ ),  $\nu_4 = 1205 \text{ см}^{-1}$  асимметричное валентное колебание  $\text{CCl}_3$  (тип  $E$ ),  $\nu_5 = 760 \text{ см}^{-1}$ , и асимметричное деформационное колебание  $\text{CCl}_3$  (тип  $E$ ),  $\nu_6 = 260 \text{ см}^{-1}$ .

Простейшим примером дважды вырожденных колебаний являются деформационные колебания молекулы  $\text{CO}_2$ . Мы уже рассмотрели выше валентные колебания (симметричное и антисимметричное) этой молекулы, происходящие вдоль оси молекулы и являющиеся невырожденными (см. рис.1.4). Согласно принятым обозначениям данные колебания принадлежат к типам симметрии  $A_g$  и  $A_u$ . В противоположность этому при деформационном колебании рис 1.4 (3,4) атомы движутся перпендикулярно к оси молекулы ( см рис. 1.5.), что и приводит к изгибу молекулы. Легко видеть, что смещения меняют знак при повороте  $C_2$  на  $180^\circ$  вокруг оси молекулы (оси  $z$ ), а также при отражении в центре симметрии  $i$  и в плоскости, проходящей через ось молекулы и перпендикулярной к плоскости колебаний.

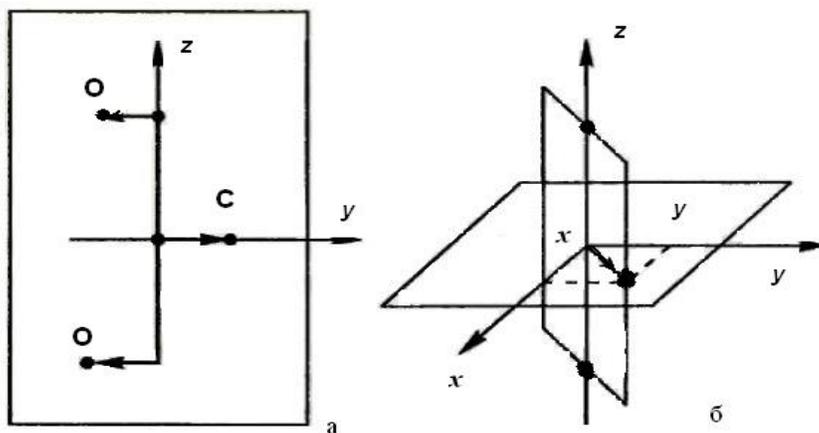


Рис.1.5. Дважды вырожденные колебания молекулы: а- колебание в плоскости  $yz$ , б- колебание в произвольной плоскости

Наиболее существенной особенностью деформационных колебаний молекулы  $\text{CO}_2$  является то, что они могут происходить в любой плоскости, проходящей через ось молекулы (рис.1.5б). Рассматривая для простоты смещение атома  $\text{C}$  относительно атомов  $\text{O}$ , разложим его на смещения по двум взаимно перпендикулярным осям  $x$  и  $y$ . Колебание в произвольной плоскости, проходящей через ось молекулы, таким образом, разлагается на два независимых колебания в плоскостях  $xz$  и  $yz$ , что соответствует двум степеням

свободы. Именно поэтому молекула  $\text{CO}_2$  имеет четыре, а не три колебательных степени свободы- две степени свободы валентных колебаний и две степени свободы деформационных колебаний. Так как частота колебаний в силу осевой симметрии не может зависеть от плоскости, в которой они происходят, то деформационные колебания будут дважды вырожденными; независимые колебания в двух взаимно перпендикулярных плоскостях будут происходить с одной и той же частотой.

В колебательной спектроскопии часто используются наглядные термины например, маятниковое, крутильное, веерное колебания и др.). Некоторые из этих форм движений изображены на рис. 1.6.

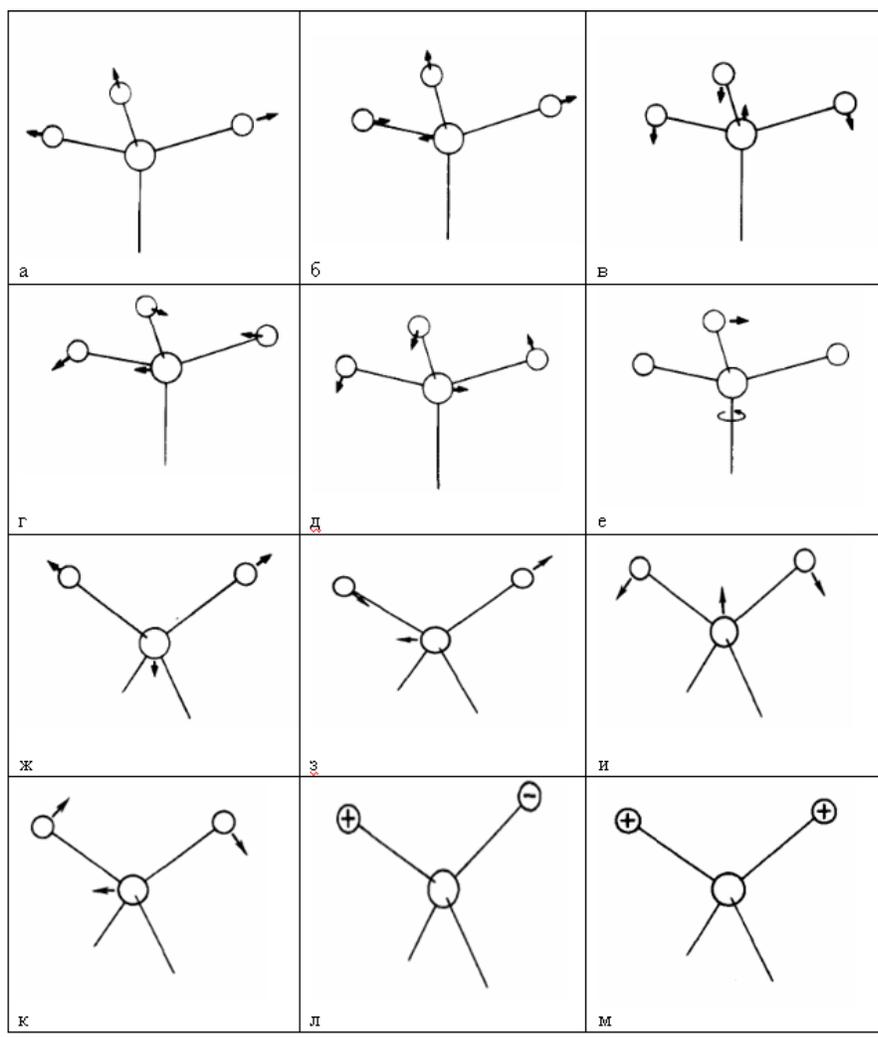


Рис. 1.6. Примерные формы нормальных колебаний некоторых групп: а-симметричное валентное  $\text{CH}_3$ , б- асимметричное валентное  $\text{CH}_3$ , в-симметричное деформационное  $\text{CH}_3$  («зонтичное» *umbrella*), г- асимметричное деформационное  $\text{CH}_3$ , д-маятниковое  $\text{CH}_3$ , крутильное  $\text{CH}_3$ , ж-симметричное валентное  $\text{CH}_3$ , з- асимметричное валентное  $\text{CH}_2$ , и- симметричное деформационное  $\text{CH}_2$  (ножничное), к- маятниковое  $\text{CH}_2$ , л- крутильно-деформационное  $\text{CH}_2$  (*twist*), м- веерное  $\text{CH}_2$

Следует отметить, что теоретически возможное ( $3N-6$  или  $3N-5$ ) число колебаний редко наблюдается в реальном спектре. С одной стороны, как мы видели выше, не все колебания могут проявляться в ИК спектре: не приводят к изменению дипольного момента, вырождены, очень слабые и т.п. С другой стороны, наоборот, число полос в спектре может увеличиваться за счет появления обертонов и составных частот.

Спектральный анализ ближней ИК-области, где в основном и проявляются обертоны и составные частоты находит в последнее время все большее применение в связи с развитием техники Фурье спектрометрии. Примеры использования этой области спектра для анализа поверхности гетерогенных катализаторов приведены в разделе 5.

В следующих разделах будут рассмотрены возможности и методы ИК спектроскопии для исследований химии поверхности твердых образцов и получения количественной информации о концентрациях веществ.

## ЛИТЕРАТУРА.

1. Пентин Ю.А., Курамшина Г.М. Основы молекулярной спектроскопии. –М.: БИНОМ. ЛЗ, 2008. – 398с.
2. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. –М.; Наука, – 560 с.
3. Мальцев А.А. Молекулярная спектроскопия. –М.: Мир, 1985. – 384с.
4. Ельяшевнч М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. –М.:Физматиздат, 1962. –892с.; Едиториал УРСС, 2001.
5. Грибов Л.А. Введение в молекулярную спектроскопию. –М.: Наука, 1976.
6. Браун П.А., Киселев А.А. Введение в теорию молекулярных спектров, –Л.: Изд-во Ленинградского университета, 1983. – 232с.
7. Волькенштейн М. В., Грибов Л. А., Ельяшевнч М. А., Степанов Б. И. Колебания молекул. –Л., 1972. – 699 с.
8. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. –М.: Мир, 1991. – 536 с
9. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. –М.: Мир, 1966. – 410 с.

10. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. –М: Мир, 2003.
11. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. –М.: Мир, 1982, – 327 с.
12. Шмидт В. Оптическая спектроскопия для химиков и биологов. –М.: Техносфера, 2007, – 363 с.
13. Сильверстейн Р., Басслер Г., Морил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. –М.: Мир, 1977. – 360 с.
14. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул. –М.: Изд-во иностр. лит. 1949. – 413 с.
15. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. –М.: Изд-во иностр. лит. 1949. - 648 с.
16. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. –М.: Изд-во иностр. лит. 1969. – 772 с.
17. Вильсон Е., Дешиус Дж., Кросс П. Теория колебательных спектров молекул. –М., 1960. – 357с.
18. Hollas J.M. Modern spectroscopy. –Wiley, 2004. – 483p.
19. Levine I.N. Molecular spectroscopy. –Wiley. 1975. – 499p.

## 2. Спектральные методы исследования в химии поверхности.

### 2.1. Прямое измерение поглощения света в веществе. Метод «на пропускание».

Прямое измерение поглощения света в веществе является самым простым и вместе с тем самым точным методом определения концентрации вещества методами оптической спектроскопии.

Определение концентрации поглощающих свет молекул основано на выполнении закона Бугера-Ламберта-Бера (БЛБ). Экспериментально определяется отношение интенсивности прошедшего света  $I$  к интенсивности падающего света  $I_0$ , называемое пропусканием образца  $T(\nu)=I/I_0$  ( $0 < T < 1$ ).

Закон Бера выражает связь между интенсивностью монохроматического потока и концентрацией вещества в поглощающем растворе: поглощение вещества прямо пропорционально числу частиц поглощающего вещества,

Объединенный закон БЛБ выражается уравнением:

$$I = I_0 \exp(-\varepsilon C L) \quad (2.1)$$

где  $C$  – концентрация вещества,  $L$  – толщина поглощающего слоя, или в логарифмической форме:

$$D = \varepsilon C L$$

$$D = -\ln(I/I_0) \quad \text{или} \quad D = -\lg(I/I_0) \quad (2.2)$$

В том случае, когда используется натуральный логарифм, величина  $D$  называется поглощением, а коэффициент  $\varepsilon$  – удельным коэффициентом поглощения. Если толщина слоя образца измеряется в см, а концентрация в моль/л, коэффициент  $\varepsilon$  называют молярным коэффициентом поглощения.

Однако в спектроскопии часто используют десятичный логарифм. В этом случае величина  $D$  называется оптической плотностью, а коэффициент  $\varepsilon$  – экстинкцией.

Строго говоря, закон БЛБ справедлив лишь для разбавленных растворов при соблюдении определенных условий – постоянство состава и неизменность поглощающих частиц в растворе, постоянство температуры во всем объеме, отсутствие флуоресценции.

Оптическая плотность смеси  $m$  соединений, не вступающих в химическое взаимодействие друг с другом, равна сумме парциальных оптических плотностей, отвечающих поглощению света каждым из соединений:

$$D = \varepsilon_1 C_1 L + \varepsilon_2 C_2 L + \dots + \varepsilon_m C_m L \quad (2.3)$$

Данное уравнение описывает принцип аддитивности оптических плотностей и называется уравнением Фигордта. На использовании принципа аддитивности основаны практически все методы количественного спектрофотометрического анализа многокомпонентных смесей.

В тех случаях, когда присутствует неоднородное уширение полос, вызванное, например, взаимодействием адсорбата с неоднородной поверхностью, используется интегральная форма закона БЛБ.

Интегральный коэффициент поглощения определяется формулой

$$A = \int_{\nu_1}^{\nu_2} D(\nu) d\nu = \int_{\nu_1}^{\nu_2} \ln \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} d\nu, \quad (2.4)$$

где интегрирование ведется по всему интервалу частот полосы.

Принцип аддитивности справедлив для интегральной оптической плотности, а также для любой линейной комбинации оптических плотностей.

Гетерогенные катализаторы состоят из пористых агломератов различной формы и представляют собой неоднородную оптическую среду переменной плотности. Для того, чтобы уменьшить рассеяние света в такой неоднородной среде, порошкообразные образцы прессуют в таблетки с прозрачным в ИК-области связующим (KBr, NaCl, LiF, CsI и др.), а для определения концентрации функциональных групп поверхности или концентрации адсорбированных молекул таблетки формируют без связующего. Применение классической формы записи закона БЛБ с отнесением концентрации к единице объема (2.1) при исследовании сильно неоднородных по плотности сред неудобно. Поэтому для гетерогенных катализаторов концентрацию адсорбата или функциональных групп как на поверхности, так и в объеме, относят к единице массы, а не объема.

Для определения концентрации функциональных групп или концентрации адсорбированных молекул с отнесением концентрации к единице массы закон БЛБ удобно представить в следующем приближенном виде:

$$A = 10^{-3} A_0 C \rho \quad (2.5)$$

где  $A$  - наблюдаемое интегральное поглощение полосы,  $\text{см}^{-1}$ ;  
 $A_0$  - интегральная интенсивность для концентрации вещества 1  $\mu\text{моль/г}$  [ $\text{см/мкмоль}$ ]  
 $C$  - концентрация функциональных групп или молекул адсорбата [ $\mu\text{моль/г}$ ]  
 $\rho$  - «плотность таблетки» - количество образца в  $\text{мг}$  на  $1 \text{ см}^2$  светового потока.

Величина  $10^{-3} A_0 C \rho$  дает количество микромолей адсорбата на  $1 \text{ см}^2$  сечения светового потока, проходящего через образец. Как уже упоминалось, это уравнение отличается

от классической формы записи закона БЛБ. Во-первых, зависимость дана в интегральной форме, во-вторых, при использовании параметра  $\rho$  нет необходимости измерения геометрической толщины таблетки.

Для расчета концентрации по спектрам поглощения необходимо знание  $A_0$  и выполнение условий, при которых сохраняется пропорциональность между концентрацией и интенсивностью линий в спектрах. Закон БЛБ не нарушается при одновременном выполнении двух условий: сохранении положения полосы  $\nu$  и малых заполнениях поверхности.

Для измерения  $A_0$  используются два метода: объемный и гравиметрический.

**Объемный метод.** Часто этот метод можно применять в форме титрования. В данном случае в кювету последовательно вводятся фиксированные дозы адсорбата с последующей регистрацией спектра. Условием применения метода титрования является необратимость адсорбции.

Применение объемного метода осложняется во многих случаях эффектом адсорбции молекул зондов на не прогреваемых частях кюветы. Количественный контроль адсорбции на стенках кюветы проводить сложно. Чтобы исключить этот эффект, всю кювету необходимо прогревать, а адсорбцию проводить при давлении, существенно более низком, чем давление насыщенных паров вещества-зонда при температуре стенок кюветы.

**Гравиметрический метод.** Суть этого метода состоит в том, что измеряется вес таблетки до и после напуска адсорбата в кювету. Поскольку таблетки, используемые для ИК-измерений, имеют небольшую массу (50-100 мг), то точность измерения веса должна быть не ниже 0,1 мг. Поэтому кюветы, используемые одновременно для гравиметрического и ИК-исследований, имеют сложную конструкцию.

Гравиметрический метод определения поверхностных концентраций адсорбированных соединений имеет преимущество перед объемным первым только в двух случаях:

- 1) при изучении слабоадсорбирующихся газов, например олефинов, когда точность объемного метода характеризуется как недостаточная;
- 2) при адсорбции веществ-зондов с высокой температурой кипения, когда велика адсорбция на холодных стенках кюветы.

Именно поэтому для определения  $A_0$  преимущественно используется объемный метод.

## 2.2. Спектроскопия диффузного отражения.

В ряде случаев спрессовать прочную таблетку из исследуемого вещества невозможно. Размол образца с последующим прессованием под большим давлением могут выступать в качестве механохимической обработки, изменяющей свойства исследуемого вещества. В этом случае ИК-спектры поглощения получают методами, по возможности исключаяющими специальную механическую обработку образца. Одним из таких методов является получение ИК-спектров в режиме диффузного отражения.

Суть метода диффузного отражения (ДО) заключается в том, что вместо регистрации прошедшего сквозь образец излучения, регистрируется излучение, рассеянное толстым слоем порошкообразного образца.

Для количественного описания спектров диффузного отражения применяют основы теории Кубелки-Мунка. Основные соотношения теории Кубелки-Мунка получены для модели распространения света в полубесконечном слое рассеивающей среды при облучении этого слоя диффузным светом, т.е. светом, интенсивность которого слабо зависит от угла падения. Такое допущение позволяет ограничиться одномерной моделью рассеяния света в полубесконечном слое рассеивающей среды.

Рассмотрим распространение света в полубесконечном слое:

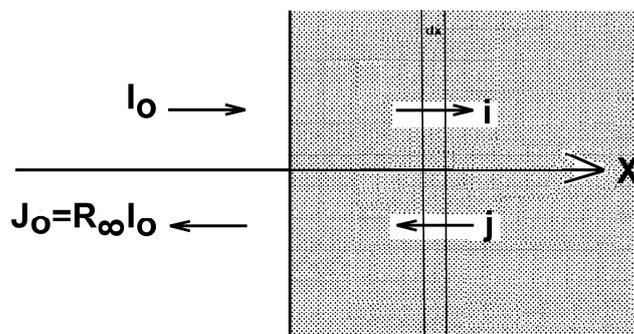


Рис. 2.1. Модель распространения света в полубесконечном слое образца.

На поверхность полубесконечного слоя падает излучение с интенсивностью  $I_0$ . Интенсивность отраженного света  $J_0$  равна произведению интенсивности падающего излучения на коэффициент отражения полубесконечного слоя  $R_\infty$ .

Выделим внутри полубесконечного слоя элементарный объем (элементарный слой)  $dx$  (количество поглощенного и рассеянного света в элементарном объеме пропорционально самому объему) и охарактеризуем рассеивающую среду следующими параметрами:

$s$  – коэффициент рассеяния элементарным объемом  
 $k$  - коэффициент поглощения элементарным объемом

Выделим элементарные световые потоки (рис.2.1)

$i$  – излучение от источника света, проходящее сквозь элементарный объем по направлению от поверхности в глубину образца.

$j$  - рассеянное нижележащими слоями излучение, распространяющееся из глубины к поверхности образца.

С учетом возможного частичного поглощения и рассеяния каждого из потоков можно записать систему дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{di}{dx} = -(k + s)i + sj \\ -\frac{dj}{dx} = -(k + s)j + si \end{cases} \quad (2.6)$$

Учет второго потока  $j$  является главным отличием теории Кубелки-Мунка от теории БЛБ.

Решением этой системы уравнений при следующих граничных условиях:

$i|_{x \rightarrow \infty} = j|_{x \rightarrow \infty} = 0$  - в глубине образца оба потока затухают,

$i|_{x=0} = I_0$  где  $I_0$  – интенсивность падающего света,

$j|_{x=0} = J_0 = R_\infty I_0$  где  $R_\infty$  коэффициент отражения полубесконечного слоя,

является хорошо известное соотношение Кубелки-Мунка

$$\frac{k}{s} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (2.7)$$

Отношение коэффициента поглощения к коэффициенту рассеяния называется функцией Кубелки-Мунка и обозначается

$$F(R) = k/s \quad (2.8)$$

Уравнение (2.7) описывает закономерности диффузного отражения для случая изотропно рассеивающей среды. В случае анизотропии рассеяния рассеивающие свойства среды охарактеризуем величиной  $\sigma$  – интегральным сечением рассеяния элементарным объемом среды и индикатрисой рассеяния  $\chi(\theta)$  – функцией распределения интенсивности рассеянного света по углам  $\theta$  относительно направления падающего излучения

Для модели полубесконечного слоя для рассмотрения рассеяния в прямом и обратном направлениях удобно воспользоваться характеристикой

$\delta$  – коэффициентом асимметрии индикатрисы рассеяния

$$\delta = \frac{\int_0^{\pi/2} \chi(\theta) \sin(\theta) d\theta}{\int_{\pi/2}^{\pi} \chi(\theta) \sin(\theta) d\theta} \quad (2.9)$$

иначе говоря,  $\delta$  – отношение интегральных интенсивностей потоков, рассеянных в переднюю и заднюю полусферы.

Система дифференциальных уравнений для модели полубесконечного слоя примет вид:

$$\begin{cases} \frac{di}{dx} = -(k + \frac{\sigma}{\delta + 1})i + \frac{\sigma}{\delta + 1} j \\ -\frac{dj}{dx} = -(k + \frac{\sigma}{\delta + 1})j + \frac{\sigma}{\delta + 1} i \end{cases} \quad (2.10)$$

решением которой при тех же граничных условиях будет соотношение

$$(\delta + 1) \frac{k}{\sigma} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (2.11)$$

В случае изотропного рассеяния  $\delta=1$  и это соотношение переходит в ранее полученную классическую формулу Кубелки-Мунка, где  $s=\sigma/2$ .

### 2.2.2. Чувствительность методики диффузного отражения.

Спектроскопия диффузного отражения обладает большой чувствительностью за счет того, что в образовании спектра участвует толстый слой образца. Согласно данным [10] отношение чувствительности методики диффузного отражения к чувствительности методики на пропускание для случая слабого поглощения оценивается как

$$X = eR \frac{1 + R}{1 - R}, \quad (2.12)$$

где  $R$  – наблюдаемый коэффициент отражения,  $e$  – число  $e$ .

Для хорошо рассеивающих сред спектроскопия ДО может иметь преимущества, даже если на детектор попадает лишь несколько процентов от исходного светового потока. Этот факт позволяет для измерения ДО использовать приставки с небольшими зеркалами для сбора отраженного света или вообще без системы сбора рассеянного излучения.

### 2.2.3. Контрастность спектров диффузного отражения.

Другой важной особенностью спектров ДО является их высокая контрастность в диапазоне частот, где происходит сильное рассеяние света образцом. Контрастность  $\gamma$  определяется как отношение интенсивности полосы в спектре к изменению интенсивности фона в диапазоне частот, равном полной ширине полосы. Условно можно считать, что  $\gamma \geq 1$  полоса хорошо выделяется и четкость ее растет с ростом  $\gamma$ . В общем случае контрастность как спектров пропускания, так и спектров ДО определяется частотной зависимостью  $k$  и  $s$ .

В [10] проведена оценка соотношения контрастности спектров поглощения и диффузного отражения, полученных в сравнимых условиях и показано, что для слабых полос

$$\frac{\gamma_{ДО}}{\gamma_{пропуск}} = \frac{4R}{(1-R)^2} \quad (2.13)$$

т.е. в спектрах ДО линии должны проявляться во много раз более отчетливо, чем в спектрах пропускания, так при  $R=0.9$

$$\frac{\gamma_{ДО}}{\gamma_{пропуск}} = 360 \quad (2.14)$$

### 2.2.4. Количественные измерения.

Как следует из формулы (2.8), проведение количественных измерений требует знания коэффициента рассеяния. В работе [11] показано, что для малоинтенсивных линий можно воспользоваться приближением

$$\frac{(1-R)^2}{R} \cong \ln^2 R \quad \text{при} \quad \frac{R_{адс} - R_{фон}}{R_{фон}} \ll (1 - R_{фон}^2) \quad (2.15)$$

Тогда интенсивность соответствующей полосы в спектре можно связать с концентрацией соотношением, аналогичным закону БЛБ

$$-\varepsilon CL_{эфф} = \ln \frac{R_{адс}}{R_{фон}} \quad (2.16)$$

где  $\varepsilon$  – коэффициент экстинкции,  $C$  – концентрация адсорбата,  $L_{эфф}$  – эффективная длина оптического пути в образце.  $L_{эфф}$  можно рассматривать как удвоенную глубину проникновения света в образец.

Таким образом, для малоинтенсивных полос соотношение между их интенсивностью и концентрацией поглощающих свет молекул сходно с закономерностью спектров пропускания. Эффективную длину оптического пути в образце и глубину проникновения согласно [11] можно оценить как

$$L_{эфф} = \frac{2}{s \cdot \ln(1/R_{фон}R_{адс})} \quad - \text{ эффективная длина пути,} \quad (2.17)$$

$$d = \frac{1}{s \cdot \ln(1/R_{фон}R_{адс})} \quad - \text{ глубина проникновения света в образец.} \quad (2.18)$$

Согласно оценке, сделанной в [10] ожидаемая длина оптического пути составляет 2-3 мм.

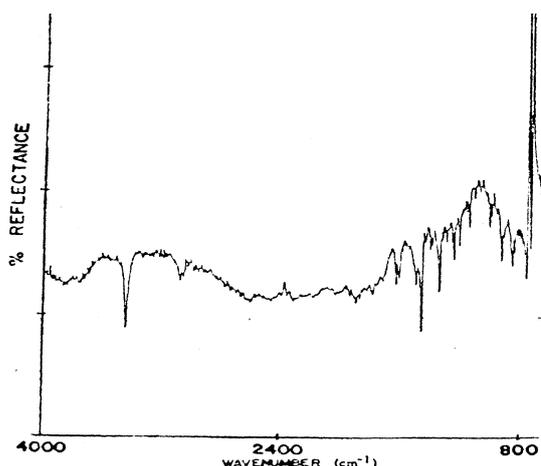


Рис.2.2 Спектр диффузного отражения смеси 50% карбазола в KCl в качестве прозрачной матрицы-разбавителя [21].

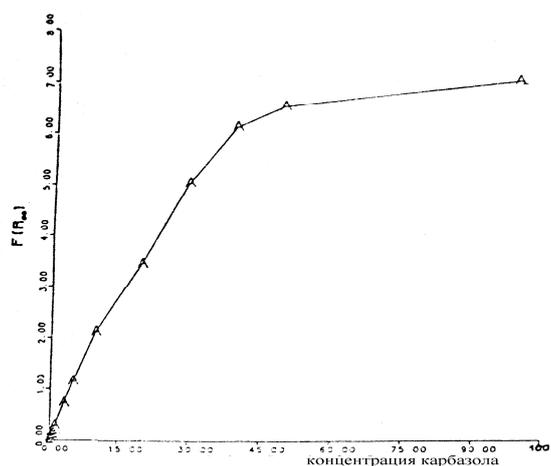


Рис.2.3 Зависимость интенсивности полосы 3400 см<sup>-1</sup> в спектре карбазола от его концентрации в прозрачной матрице KCl [21].

Уравнение Кубелки-Мунка получено в приближении малого поглощения в веществе. В случае сильного поглощения наблюдается отклонение от линейной зависимости  $F(R)$  от концентрации вещества (рис. 2.3). Это отклонение возникает вследствие сокращения эффективной длины пути света в сильно поглощающей среде.

### 2.3. Фотоакустический метод.

Часто возникает необходимость проведения анализа методом колебательной спектроскопии объектов, недостаточно прозрачных в основном ИК-диапазоне. Обычно проблема непрозрачности образца решается путем снижения оптической плотности за счет разбавления образца прозрачным в исследуемом диапазоне веществом. Однако существует риск протекания деструктивных процессов в образце в процессе приготовления за счет размола и взаимодействия с веществом-разбавителем. Поэтому возникает необходимость поиска новых методов, позволяющих регистрировать спектры непрозрачных в ИК-диапазоне веществ при минимальном воздействии на образец в процессе подготовки.

Альтернативой является регистрация спектров не в основном ИК-диапазоне, в котором образцы непрозрачны, а в области обертоновых и комбинационных полос, в котором поглощение образца может быть значительно меньше. Спектроскопия в ближнем ИК-диапазоне оказывается продуктивной для большого количества аналитических задач. Однако из анализа полос поглощения в ближнем ИК-диапазоне можно извлечь меньше информации из-за их малой интенсивности и частичного перекрывания между собой. Поэтому спектроскопия в ближнем ИК-диапазоне не может полноценно заменить собой спектроскопию в основном ИК-диапазоне.

Другими способами получения спектров являются методы зеркального отражения, диффузного отражения или нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Во всех случаях есть существенные ограничения. Метод зеркального отражения требует получения полированной отражающей поверхности образца. Метод ДО требует порошкообразного образца, а в случае сильного поглощения еще и разбавления КВг. При использовании метода НПВО возникают проблемы надежного оптического контакта образца с кристаллом и опасность его повреждения излишне твердым образцом.

Наиболее подходящим методом исследования образцов, непрозрачных в основном ИК-диапазоне, является фотоакустический метод. Фотоакустический метод напрямую измеряет спектр поглощения приповерхностного слоя образца, который для однородного образца совпадает со спектром поглощения, получаемого прямым измерением оптической плотности методом на пропускание.

### **2.3.1. Генерация фотоакустического сигнала.**

Фотоакустический метод регистрации является модуляционным методом, т.е. модуляция света по интенсивности является необходимым условием возникновения фотоакустического сигнала. Первоначально этот метод возник как метод сверхчувствительной лазерной спектроскопии [13]. А поскольку выходящее из интерферометра Фурье-спектрометра излучение промодулировано по интенсивности с частотой  $f = v \cdot \nu$  (где  $\nu$  – волновое число,  $v$  – скорость движения зеркала) за счет движения зеркала интерферометра, причем для каждой длины волны частота модуляции своя (этот момент будет обсуждаться в разделе 3), этот метод был успешно адаптирован как метод спектроскопии с Фурье-преобразованием (которая также будет подробно рассмотрена в главе 3).

Фотоакустический сигнал возникает когда ИК-излучение поглощается образцом нагревая его. Выделившаяся тепло распространяется к поверхности образца

и нагревает окружающий образец газ. Периодическое термическое расширение газа вызывает звуковые волны, которые улавливаются микрофоном. Для устранения возможного постепенного нагрева ячейки за счет выделяющегося тепла, соединяющий газ протекает через ячейку с небольшой скоростью.

Упрощенная схема фотоакустической ячейки показана на рис. 2.4.

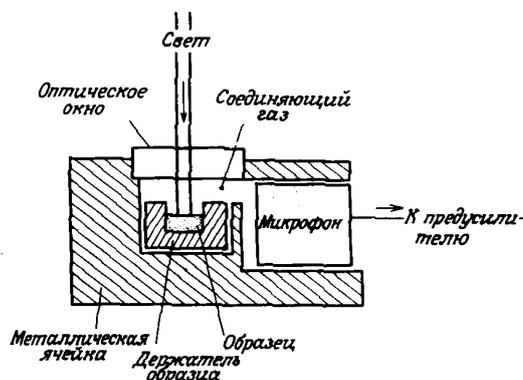


Рис.2.4 Простая фотоакустическая ячейка с плоской частотной характеристикой.

Последовательность событий, вызывающая генерацию фотоакустического сигнала показана на рис.2.5 и 2.6.

Рис.2.5 показывает снижение интенсивности ИК излучения при погружении внутрь образца. После того, как ИК излучение прошло входное окно измерительной ячейки и слой прозрачного в ИК диапазоне газа (обычно используется гелий), часть излучения  $R$  отражается от поверхности и не взаимодействует с образцом. В результате интенсивность излучения, прошедшего в объем образца, равна  $I_0(1-R)$  у поверхности и снижается по закону  $I_0(1-R)e^{-kx}$  (где  $k$ -коэффициент поглощения,  $x$ -путь света в образце,  $R$ -коэффициент отражения) по мере удаления от поверхности. Каждый элементарный слой образца  $dx$  за счет поглощения ИК излучения нагревается и его температура изменяется на  $\Delta T$ , изменение температуры  $\Delta T$  пропорционально поглощенному этим слоем излучением  $I_0(1-R)e^{-kx} dx$  (рис.2.6). Поскольку температура каждого слоя колеблется в такт с изменением интенсивности ИК излучения, это вызывает появление в объеме образца волн температуры. На рис.2.6 схематически показано движение такой волны из объема к поверхности образца.

Волны температуры запаздывают относительно колебания интенсивности ИК излучения на величину  $a_s = (\pi f/D)^{1/2}$ , где  $D$  – коэффициент температуропроводности,  $f$  – частота модуляции излучения. Соответственно, колебание температуры

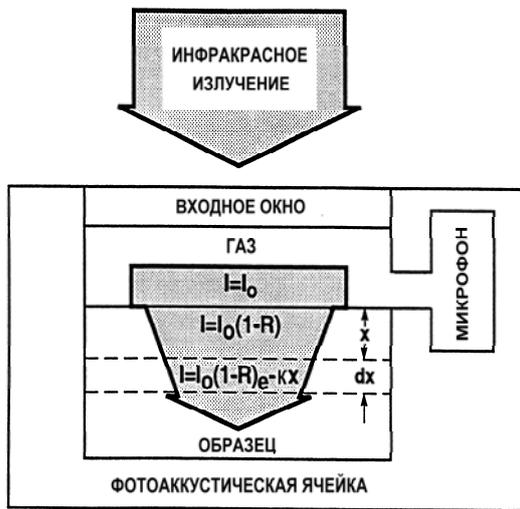


Рис.2.5 Снижение интенсивности ИК-излучения за счет отражения и поглощения образца.

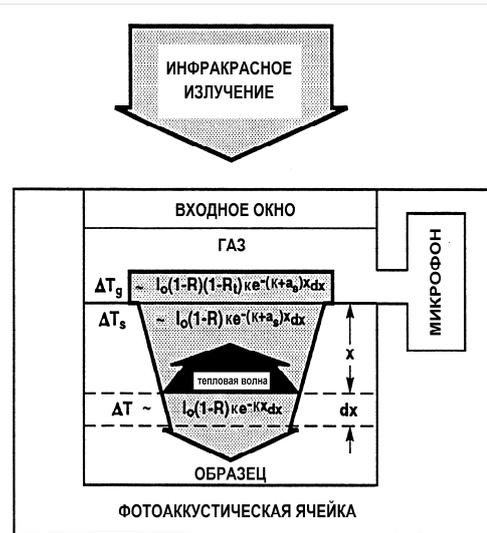


Рис.2.6 Упрощенная схема генерации фотоакустического сигнала.

поверхности  $\Delta T_s$ , пропорционально  $I_0(1-R)\exp[-(k+a_s)x]dx$  для тепловой волны, пришедшей с глубины  $x$ . Часть волны температуры  $R_t$  отразится от поверхности и уйдет обратно в объем образца, а часть

$$\Delta T_g \sim I_0(1-R)(1-R_t)\exp[-(k+a_s)x]dx$$

уйдет на разогрев газа над поверхностью образца. Фотоакустический сигнал генерируется термическим расширением газа и представляет собой интегральный сигнал от волн температуры с разной глубины образца.

Важную роль в процессе генерации фотоакустического сигнала играет соотношение между коэффициентом поглощения  $k$  и коэффициентом ослабления волны температуры  $a_s$ . В случае  $k \ll a_s$ , фотоакустический сигнал линейно зависит от оптической плотности. При этом основной вклад (63%) в фотоакустический сигнал вносит слой  $L=1/a_s$ , а все нижележащие слои вносят только 37%. Глубина этого слоя принимается за эффективную глубину образца в фотоакустических измерениях.

Эффективную глубину образца можно изменять меняя скорость движения зеркала интерферометра (изменяя частоту модуляции излучения, подробнее этот момент рассмотрен в главе 3), поскольку  $L = 1/a_s = (D/\pi\nu v)^{1/2}$ , где  $\nu$  – волновое число,  $v$  – скорость движения зеркала.

Заметим также, что эффективная глубина образца растет с понижением волнового числа и изменяется более чем в 3 раза в диапазоне волновых чисел от  $4000 \text{ см}^{-1}$  до  $400 \text{ см}^{-1}$ .

При очень большом коэффициенте поглощения, т.е в случае когда условие  $k \ll a_s$ , не выполняется, тепло выделяется преимущественно у поверхности образца и

фотоакустический сигнал не растет с увеличением оптической плотности. В этом случае говорят о полном насыщении фотоакустического сигнала.

#### ЛИТЕРАТУРА.

1. Джонс П., Сандорфи К. Применение спектроскопии в химии. — М.: Изд-во иностр. лит., 1959. — 209 с.
2. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. — М.: Мир, 1982. — 375 с.
3. Паукштис Е. А., Юрченко Э. Н., Пчелякова Л. Е., Зайдман Н. М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1979. — С. 1455-1459.
4. Zecchina A., Versino C., Appiano A., Occheina C. // J. Phys. Chem. — 1968. — V. 72. — P. 1471 -1474.
5. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. — М.: Мир, 1966. — 514 с.
6. Киселев А. В., Лыгин В. И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ.— М., Наука, 1972. — 460 с.
7. Angell C. L. // Vacuum Microbalance Techn.— New York: Plenum Press, 1967.— V. 6. — P. 77—83.
8. Little L, K la user H. E., Amberg C. H. // Canad. J. Chem.— 1961.— V. 39. — P. 42—60.
9. Паукштис Е.А. ИК спектроскопия в гетерогенном кислотном катализе. — Новосибирск: Наука, 1984. -255с.
10. Боровков В.Ю. Природа и свойства кислотных центров аморфных алюмосиликатов, высококремнеземных цеолитов и оксидов алюминия по данным ИК-спектроскопии в диффузно-рассеянном свете: Дис. д-ра хим. наук. — М., 1989. — 380 с.
11. Медин А.С. Исследование превращений низших олефинов и метанола на цеолитах типа HZSM-5 спектроскопическими и квантовохимическими методами: Дис. канд. физ.-мат. наук. — М., 1990. — 183 с.
12. Крылов О.В., Матышак В.А. Промежуточные соединения в гетерогенном катализе. — М.: Наука, 1996. — 316с.
13. Там Э., Бердж Р., Фанг Х., Суоффорд Р., Паркер Д.Г., Фридрих Д.М., Харрис Т.Д., Литл Ф.Е. Сверхчувствительная лазерная спектроскопия. — М.: Мир, 1986. — 520с.

14. McClelland J.F., Jones R.W., Luo S., Seaverson L.M. A practical Guide to FTIR Photoacoustic Spectroscopy. 1992. — Preprinted by MTEC Photoacoustic, Inc.
15. McClelland J.F., Jones R.W., Luo S., Seaverson L.M. Practical Sampling Techniques for Infrared Analysis. — CRC Press, 1992.
16. Colthup N.B., Daly L.H., Wiberley S.E. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. Academic: New York, 1990.
18. Miller R.G.J. and Stace B.C. Laboratory Methods in Infrared Spectroscopy. — Heyden and Sons: London, 1979.
19. Ferraro J.R. and Krishnan K. Practical FTIR Spectroscopy: Industrial and Laboratory Chemical Analysis. — Academic: New York, 1990.
20. Kinsler, L.E., Frey, A.R. Fundamentals of Acoustics. — Wiley: New York — 1950.
21. Brimmer P.J., Griffiths P.R. // *Anal.chem.* — 1986.— V. 58. — No11. — P. 2179—84.

### 3. Теоретические основы спектроскопии с Фурье-преобразованием.

Знание принципов работы спектральных приборов с Фурье-преобразованием позволяет корректно задавать условия регистрации спектра, правила его математической обработки и правильно оценивать возможные ошибки измерения. Задаваемые условия регистрации спектра и его обработки напрямую влияют на качество получаемых результатов.

#### 3.1. Формирование спектра в оптических приборах с Фурье-преобразованием.

Фурье-спектрометрами называются модуляционные спектральные приборы, в которых для получения оптического спектра производится Фурье-преобразование электрического сигнала, генерируемого фотоприемником. Главным узлом в оптических приборах с Фурье-преобразованием является интерферометр. Упрощенная принципиальная схема Фурье-спектрометра на основе классического интерферометра Майкельсона показана на рис. 3.1.

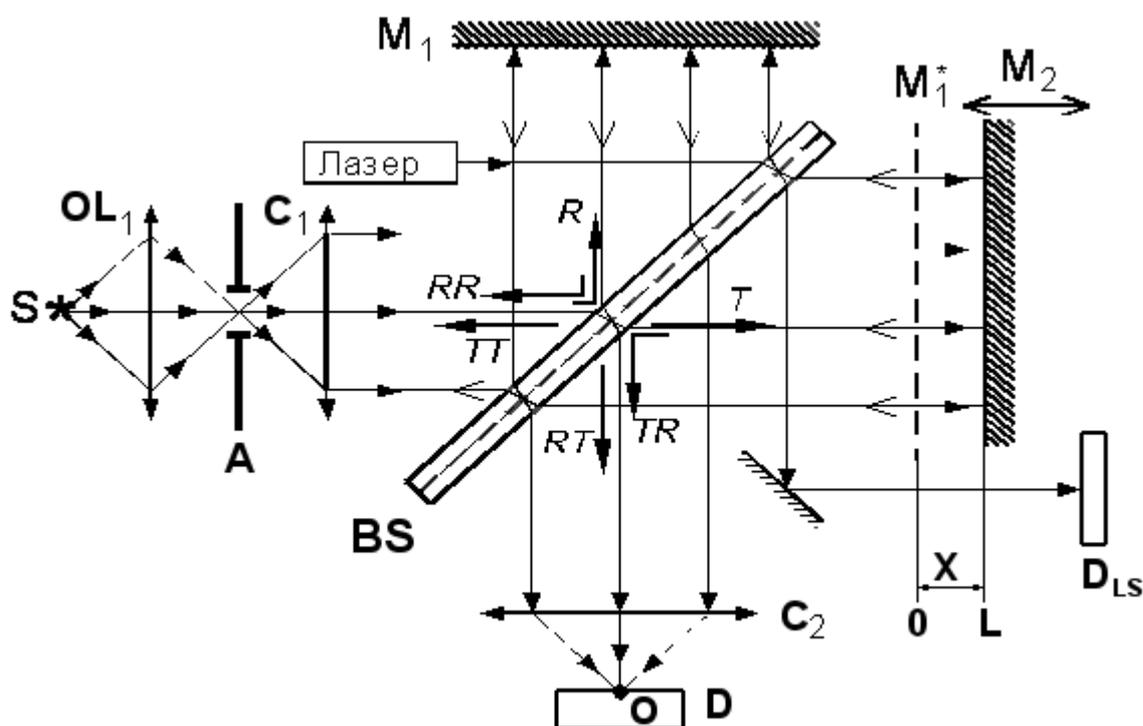


Рис. 3.1 Упрощенная принципиальная оптическая схема фурье-спектрометра.

ИК-излучение, испускаемое источником  $S$  (обычно это глобар или штифт Нернста), проходит через фокусирующую систему  $OL_1$ , которая формирует на входной диафрагме  $A$  точечный источник. Далее излучение фокусируется входным

коллиматором  $C_1$  в параллельный пучок, который направляется на расположенную под углом  $45^\circ$  к оптической оси прибора плоскопараллельную пластинку BS, покрытую тонким полупрозрачным слоем металла (штриховая линия на рис. 3.1). Полупрозрачная пластинка делит попадающий на нее пучок на два пучка: один из них отражается (R) в плечо 1 интерферометра на неподвижное плоское зеркало  $M_1$ , в то время как другой проходит (T) во второе плечо ко второму плоскому зеркалу  $M_2$ . Пучок R отражается от зеркала  $M_1$  и возвращается к пластинке, где одна его часть отражается (RR) обратно к источнику, в то время как вторая часть проходит (RT) к фотодетектору D. Пучок T отражается от подвижного зеркала  $M_2$  и возвращается на пластинку, где также частично проходит (TT) обратно к источнику и частично отражается (TR) на фотодетектор D.

Пучок RT пересекает полупрозрачную пластинку три, а пучок TR – только один раз. Возникающую из-за этого оптическую разность хода компенсирует дополнительная тождественная пластинка. Обе пластинки объединяются в единое целое с помощью клея с показателем преломления, близким к показателю преломления материала пластинок. Такую конструкцию в сборе называют светоделителем (beamsplitter).

Так как волны RT и TR когерентны, они интерферируют между собой.

Если зеркала  $M_1$  и  $M_2$  строго параллельны, то интерференционная картина локализована в бесконечности и может наблюдаться в фокальной плоскости объектива  $C_2$ , где располагают приемную площадку фотодетектора D.

Если свет от точечного источника коллимируется в идеальный строго параллельный пучок света, то все световые лучи имеют одинаковую разность хода и весь поток излучения фокусируется в точку O – изображение точечного источника в выходной фокальной плоскости прибора.

В реальном случае слегка расходящихся световых пучков в фокальной плоскости наблюдается интерференционная картина равного наклона в виде системы концентрических колец. В том случае, когда приемная площадка детектора достаточно мала, им регистрируется величина светового потока в центральном интерференционном пятне.

Оптическая разность хода в данной схеме равна удвоенному расстоянию  $\Delta x$  между двумя отражающими поверхностями:  $M_2$  – реального зеркала и  $M_1^*$  – изображения первого зеркала, формируемого светоделителем. Если второе зеркало  $M_2$  интерферометра не зафиксировано неподвижно, а имеет возможность перемещаться вперед и назад от позиции  $M_1^*$  на расстояние L, суммарный путь пучка 2 в плече 2

будет изменяться от  $2(X-L)$  до  $2(X+L)$ , где  $X$  - длина плеча 1. Поскольку пучки в обоих плечах когерентны, условие максимумов и минимумов интерференционной картины зависит только от разности хода лучей  $\Delta l$ .

Детектор регистрирует зависимость интенсивности интерференционной картины от разности хода  $I(\Delta l)$ , или так называемую интерферограмму. Чаще используется представление интерферограммы как зависимость интенсивности выходящего из интерферометра излучения от смещения зеркала от положения нулевой разности хода  $I(x)$ ,  $\Delta l=2x$  (рис. 3.1)

Рассмотрим подробно процедуру формирования Фурье-спектрометром спектра излучения источника в оптически идеальном случае при неограниченном перемещении подвижного зеркала. Допустим сначала, что источник ИК-излучения является точечным и монохроматическим с волновым числом  $\nu$ . Падающее на идеальный (не поглощающий; отражающий и преломляющий свет в равных долях) светоделитель монохроматическое излучение делится на две равных по амплитуде световых волны. Пусть одно из зеркал ( $M_2$  на рис. 3.1) перемещается с нормальной к его поверхности постоянной скоростью  $\vec{u}$  вдоль оптической оси прибора. Тогда через изображение точечного источника в выходной фокальной плоскости прибора (точка  $O$ ) проходит переменный поток излучения  $A_D(\Delta x)$ , описываемый формулой двухлучевой интерференции

$$A_D(\Delta x) = \frac{A_{\nu 0}}{2} + \frac{A_{\nu 0}}{2} \cos 2\pi\nu\Delta x = \frac{1}{2} A_{\nu 0} + \frac{1}{2} A_{\nu}(\Delta x), \quad (3.1)$$

где  $A_{\nu 0}$  – поток монохроматического излучения на входе интерферометра,  $2\pi\nu\Delta x$  – разность фаз колебаний волн  $RT$  и  $TR$  в точке  $I$ ,  $\Delta x = \Delta x(t)$  – оптическая разность хода двух интерферирующих волн, линейно зависящая от времени.

Второе слагаемое формулы (3.1) изменяется с изменением оптической разности хода, а значит, и со временем:

$$A_{\nu}(\Delta x) = A_0 \cos 2\pi\nu\Delta x = A_0 \cos 2\pi\nu 2ut = A_0 \cos 2\pi ft = A_{\nu}'(t). \quad (3.2)$$

Таким образом, постоянный поток монохроматического излучения источника  $A_{\nu 0}$  на выходе спектрометра оказывается промодулированным во времени. В формуле (3.2)  $A_0$  – амплитуда модуляции, которая является константой, а  $f = \nu\Delta x/t$  – частота модуляции сигнала на выходе интерферометра, которая зависит от скорости передвижения зеркала  $\vec{u}$  и волнового числа  $\nu$ . Каждому монохроматическому

излучению с волновым числом  $V$  соответствует своя интерференционная косинусоида (рис. 3.2 а).

Максимумы интерференционной картины наблюдаются при разности хода лучей, равной целому количеству длин волн:

$$\Delta l = 2x = n \cdot \lambda \quad (n = 0, 1, 2 \dots)$$

Минимумы наблюдаются при разности хода лучей, равной целому нечетному количеству длин полуволн:

$$\Delta l = 2x = n\lambda + \lambda/2 \quad (n = 0, 1, 2 \dots)$$

Общая зависимость  $I(x)$  описывается косинусоидальным законом

$$I(x) = A(\omega) \cos(\omega x)$$

где  $A(\omega)$  – интенсивность монохроматической спектральной линии с частотой  $\omega$ .

Основываясь на косинусоидальном законе зависимости интенсивности интерференционной картины от разности хода лучей для монохроматического источника излучения можно осуществлять контроль позиционирования подвижного зеркала. Для этой цели в современных Фурье-спектрометрах используют гелий-неоновый лазер, дающий близкое к монохроматическому излучение с длиной волны 632,8 нм. Луч лазера направляется параллельно пучку света от источника ИК-излучения и регистрируется собственным детектором. При этом конструкция прибора предполагает, что лазерное излучение не попадает на детектор ИК-излучения. На основе интерферограммы от лазерного излучения формируются сигналы, благодаря которым с высокой точностью отслеживается перемещение подвижного зеркала и осуществляется съем данных с постоянным шагом дискретизации. Такой способ позволяет определять разность хода лучей в интерферограмме с точностью, достаточной для достижения точности в результирующем спектре не хуже  $0.01 \text{ см}^{-1}$  по шкале волновых чисел.

В отличие от приборов с диспергирующим элементом, в которых регистрация спектра производится сканированием по длинам волн, Фурье-спектрометр является многоканальным прибором и информация обо всем спектре накапливается одновременно. Время, необходимое для полного цикла движения зеркала от  $-L$  до  $L$  и обратно зависит от заданной разрешающей способности прибора и заданной скорости движения зеркала и составляет от нескольких секунд до нескольких десятков миллисекунд.

Возможность быстрого получения ИК-спектра в ущерб разрешающей способности прибора важна в кинетических измерениях и газовой хроматографии с ИК-детектированием продуктов разделения.

### 3.2. Преобразование Фурье.

Данные, полученные в виде интерферограммы  $I(\Delta x)$ , должны быть преобразованы в спектр  $S(\nu)$  с помощью математической операции, называемой преобразованием Фурье. В общем виде преобразование Фурье может быть записано следующим образом:

$$S(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i2\pi\nu x) I(x) dx \quad (3.3)$$

Однако интерферограмма в памяти вычислительной машины находится в дискретном виде в виде массива из  $N$  эквидистантных точек. Поэтому в этом случае для вычисления спектра используется дискретное преобразование Фурье:

$$S(k \cdot \Delta \nu) = \sum_{n=0}^{N-1} I(n \cdot \Delta x) \exp(i2\pi nk / N) \quad (3.4)$$

где  $n \cdot \Delta x$  - абсцисса интерферограммы,  
 $n \cdot \Delta \nu$  - абсцисса спектра.

Расстояние между точками (шаг дискретизации) в спектре определяется выражением:

$$\Delta \nu = 1 / (N \cdot \Delta x) \quad (3.4)$$

Результат дискретного преобразования - функция, являющаяся суммой косинусоидальных функций с коэффициентами, называемыми коэффициентами Фурье. Если коэффициенты Фурье известны и имеется дискретный спектр, то вид интерферограммы может быть восстановлен обратным дискретным преобразованием Фурье:

$$I(n \cdot \Delta x) = (1 / N) \sum_{k=0}^{N-1} S(k \cdot \Delta \nu) \exp(-i2\pi nk / N) \quad (3.5)$$

Это выражение позволяет нам проиллюстрировать, как будет выглядеть интерферограмма от источников с различным типом излучения (рис.3.2).

Как было показано выше (3.2), интерферограмма от источника с монохроматическим излучением представляет собой косинусоидальную зависимость (рис. 3.2 а).

Интерферограмма от источника, дающего две (рис. 3.2 б) и три (рис. 3.2 в) монохроматические линии представляет собой суперпозицию двух и трех косинусоидальных зависимостей с разными частотами соответственно.

Источник с линией конечной ширины лоренцевой формы дает интерференционный сигнал, напоминающий затухающие колебания, при этом чем шире линия, тем уже интерферограмма (рис. 3.2 г). Это позволяет наглядно объяснить, почему для источника, дающего ИК-излучение в широком диапазоне длин волн, интерферограмма представляет собой интенсивный пик при  $x=0$  с широкими

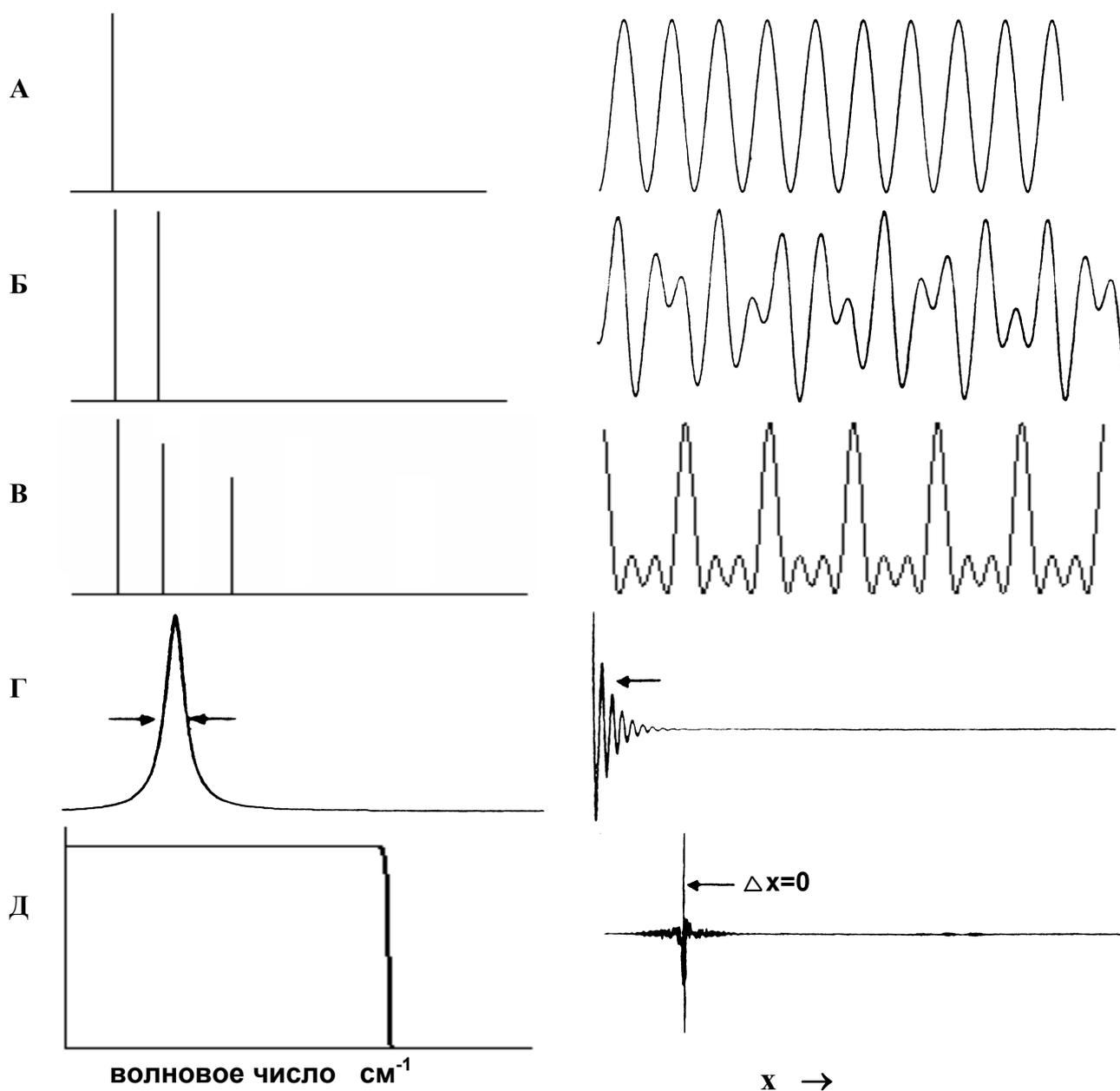


Рис. 3.2 Вид интерферограммы от источников с различным типом излучения

малоинтенсивными крыльями (рис. 3.2 д). В этих крыльях собственно и содержится вся информация о спектре. Поэтому аналого-цифровые преобразователи (АЦП), входящие в состав прибора, должны обладать хорошим динамическим диапазоном аналого-цифрового преобразования. Обычно используют быстродействующие АЦП с

разрядностью 16 и выше. Интенсивный пик при  $x=0$  обусловлен тем, что интерференционные составляющие для всех длин волн при нулевой разности хода максимальны и суммируясь дают максимально возможную интенсивность интерференции. По величине этого пика определяется средняя интенсивность спектра, а по его положению - положение центра интерферограммы.

### 3.3. Эффект ограниченной интерферограммы. Аппаратная функция фурье-спектрометра. Аподизация.

Ограниченность интерферограммы возникает из-за того, что диапазон движения зеркала конечен, вследствие этого информация о интерферограмме может быть получена только в ограниченном диапазоне разности хода лучей. С точки зрения математики, ограниченная интерферограмма получается умножением неограниченной интерферограммы (полученной при неограниченно большой разности хода зеркала)  $I_{\infty}(x)$  на так называемую прямоугольную функцию (boxcar function)  $B(x)$ . Прямоугольная функция описывает ограниченность максимального хода зеркала значением  $L$ .

Фурье-образ произведения двух функций представляет собой свертку двух функций, каждая из которых является индивидуальным Фурье-образом функций, входящих в произведение.

Для спектра  $S_L(\nu)$ , полученного по ограниченной интерферограмме  $I_L(x)$  можно записать

$$S_L(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i2\pi\nu x) I_L(x) dx \quad (3.6)$$

подставим  $I_L(x) = I_{\infty}(x) B(x)$  :

$$S_L(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i2\pi\nu x) I_{\infty}(x) B(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} S_{\infty}(k) b(\nu - k) dk = S_{\infty}(\nu) \circ b(\nu) \quad (3.7)$$

$$\text{где } S_{\infty}(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i2\pi\nu x) I_{\infty}(x) dx$$

$$b(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i2\pi\nu x) B(x) dx$$

$\circ$  - операция свертки.

В соответствии с уравнением (3.7) спектр  $S_L(\nu)$ , полученный по ограниченной интерферограмме, может быть получен сверткой спектра  $S_{\infty}(\nu)$ , полученного по неограниченной интерферограмме, с аппаратной функцией прибора  $b(\nu)$  (Фурье-образ прямоугольной функции).

Аналитический вид Фурье-образа прямоугольной функции известен как sinc-функция ( $\text{sinc}(\alpha) = \sin(\alpha)/\alpha$ ) (рис. 3.3):

$$b(\nu) = L \text{sinc}(2\pi \nu L) = L \sin(2\pi \nu L) / (2\pi \nu L)$$

Кроме основного интенсивного пика при  $\nu=0$  функция имеет дополнительные пики, лежащие симметрично по обе стороны от основного. Поэтому вид полосы в спектре, полученном по ограниченной интерферограмме, будет иметь вид, показанный на рис. 3.3.

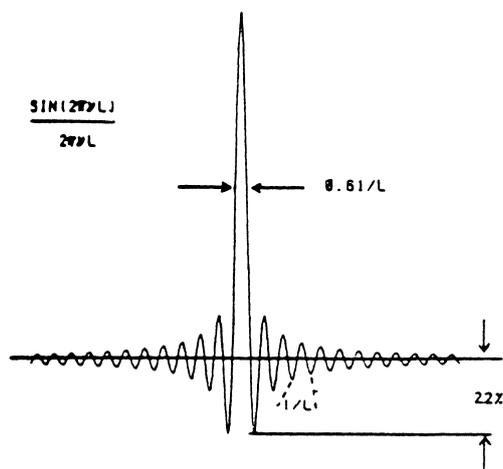


Рис. 3.3 Аппаратная функция прибора в отсутствии аподизации.

Для улучшения качества рассчитываемого спектра применяется операция аподизации<sup>1</sup> - умножения ограниченной интерферограммы на функцию, ликвидирующую разрыв при  $x=L$  за счет постепенного снижения интенсивности в крыльях интерферограммы до нуля при приближении к точке  $x=L$ . На рис.3.4 показан вид различных функций аподизации и их влияние на расчетный спектр.

Применяются следующие функции аподизации:

1. Треугольная (Triangular function)

$$\begin{aligned} TR(x) &= 1 - x/L & (-L \leq x \leq L) \\ TR(x) &= 0 & (x \leq -L ; x \geq L) \end{aligned}$$

2. Трапецидальная (Trapezoidal or four-point function)

$$\begin{aligned} FR(x) &= 1 & (-X1 \leq x \leq X1) \\ FR(x) &= 1 - [(x - X1) / (L - X1)] & (-L \leq x \leq -X1 ; X1 \leq x \leq L) \\ FR(x) &= 0 & (x \leq -L ; x \geq L) \end{aligned}$$

<sup>1</sup> Слово «аподизация» образовано от греческих  $\alpha$  (отрицание) и  $\pi\omicron\delta\omicron$  (подошва) и означает устранение "пьедестала" у функции. Иногда термин «аподизация» трактуется шире – как любое воздействие на аппаратную функцию.

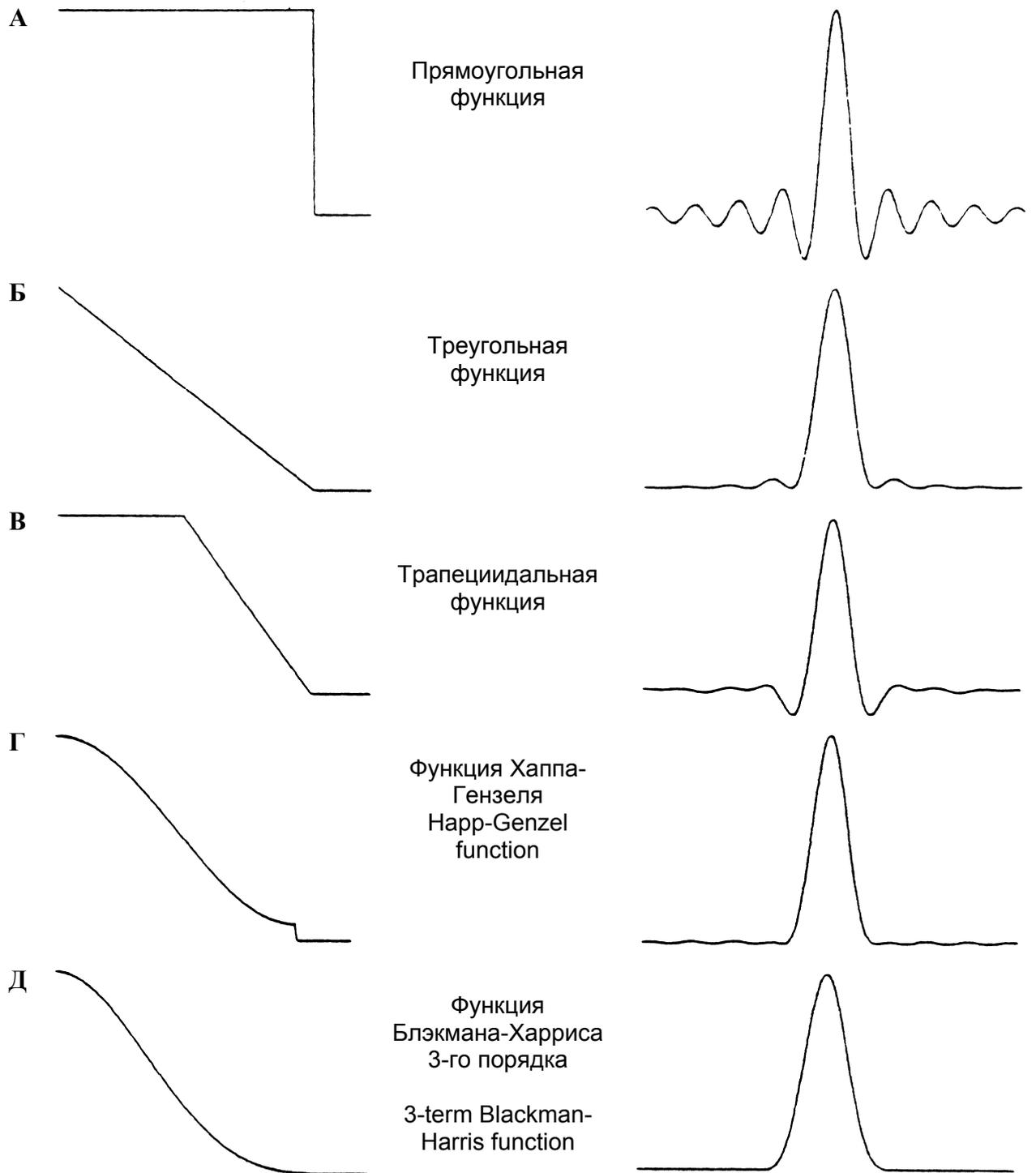


Рис. 3.4 Некоторые функции аподизации (слева) и соответствующие им аппаратные функции (справа).

3. Функция Хамминга или Хаппа-Гензеля (Hamming or Hann-Genzel function)

$$\begin{aligned}
 HG &= 0.54 + 0.46 \cos(\pi x/L) & (-L \leq x \leq L) \\
 HG(x) &= 0 & (x \leq -L ; x \geq L)
 \end{aligned}$$

Следует отметить, что данная функция не равна нулю при  $x=L$  и значение амплитуды интерферограммы  $I(L)$  составляет 8% от первоначального. Параметры 0.54 и 0.46 подобраны из расчета минимальной амплитуды вторичных пиков на крыльях спектральных полос.

4. Функция Блэкмана-Харриса 3-го и 4-го порядков (*three- and four-term Blackman-Harris function*)

$$BH(x) = A_0 + A_1 \cos(\pi x/L) + A_2 \cos(2\pi x/L) + A_3 \cos(3\pi x/L) \quad (-L \leq x \leq L)$$

$$BH(x) = 0 \quad (x \leq -L ; x \geq L)$$

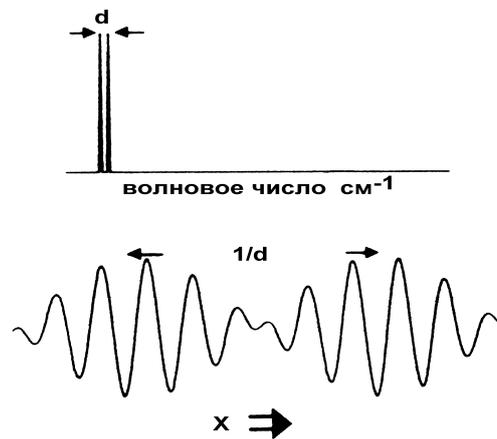
Коэффициенты  $A_0$ - $A_3$  также подобраны из расчета минимальной амплитуды вторичных пиков на крыльях полос в спектре и равны:

	3-й порядок	4-й порядок
$A_0$	0.42323	0.35875
$A_1$	0.49755	0.48829
$A_2$	0.07922	0.14128
$A_3$	0.0	0.01168

Применение аподизации функцией Блэкмана-Харриса позволяет получить наиболее качественное представление спектра.

### 3.4. Разрешающая способность прибора.

Рассмотрим вид интерферограмму от источника, дающего излучение с двумя длинами волн, разнесенными на величину  $d$  по шкале волновых чисел. Интерферограмма представляет собой модулированный сигнал с максимумами амплитуды, отстоящими друг от друга на  $1/d$  по шкале разности хода лучей (рис.3.5). Для того, чтобы эти две полосы были разрешены прибором, максимальная разность хода должна быть больше, чем расстояние между двумя соседними максимумами амплитуды. Эта зависимость называется критерием Релея - для достижения разрешающей способности прибора  $d$  по шкале волновых чисел максимальная разность хода лучей в интерферометре должна превышать величину  $1/d$ . Можно определить, что для достижения разрешающей способности  $0.5 \text{ см}^{-1}$ , максимальная разность хода лучей должна быть более 2 см. Это соответствует максимальному ходу зеркала более 1 см от точки нулевой разности хода лучей.



*Рис. 3.5 Спектр излучения источника с двумя длинами волн и соответствующая этому спектру интерферограмма.*

### 3.5. Влияние аподизации на спектральное разрешение прибора.

Как можно заметить из рис.3.4, наблюдаемая ширина линии зависит от выбора функции аподизации и в случае 3.4в-3.4е она шире, чем в случае 3.4а. Иначе говоря, максимальная разрешающая способность прибора может быть достигнута без аподизации, тогда как использование любого из алгоритмов аподизации ухудшает разрешающую способность прибора. Действительно, применение любой из функций аподизации искусственно понижает амплитуду интерферограммы при большой разности хода лучей, постепенно сводя амплитуду к нулю при  $x=L$ . Это эквивалентно уменьшению максимального хода подвижного зеркала, что в соответствии с критерием Релея должно привести к снижению разрешающей способности.

Практический выбор функции аподизации зависит от постановки задачи. Если необходимо добиться максимальной разрешающей способности прибора в ущерб общему виду спектра, от аподизации следует отказаться.

Если спектр представлен хорошо разрешенными полосами и необходимо правильно передать общий вид спектра, в этом случае рекомендуется использовать аподизацию функцией Хаппа-Гензеля или Блэкмана-Харриса 3 порядка. Если интерферограмма имеет интенсивные крылья вплоть до  $x=L$ , рекомендуется выбирать функции аподизации, сводящие амплитуду интерферограммы к нулю при  $x=L$  - треугольную, трапециидальную или функцию Блэкмана-Харриса. Аподизация функцией Блэкмана-Харриса дает примерно то же самое уширение спектральных линий, определяемое на уровне 0.5 от максимума, что и аподизация треугольной и трапециидальной функциями (ширина аппаратной функции  $\sim 0.9/L$ ), но при этом гораздо лучше воспроизводятся малоинтенсивные крылья спектральных полос.

Поэтому аподизация функцией Блэкмана-Харриса выглядит предпочтительней. Единственный недостаток аподизации функцией Блэкмана-Харриса - большее время вычисления.

### **3.6. Способы улучшения спектра. Коррекция возможных ошибок измерения.**

Дискретное преобразование Фурье - это аппроксимация непрерывного преобразования Фурье. То, что мы оперируем дискретным набором значений, приводит к определенным ошибкам измерения.

#### **3.6.1. Эффект влияния шага дискретизации. Дополнение нулями.**

Эффект влияния шага дискретизации обусловлен тем, что интерферограмма представлена не непрерывной функцией, а массивом эквидистантных точек, отстоящих друг от друга на величину шага дискретизации  $\Delta x$ . Результатом дискретного преобразования Фурье также будет массив эквидистантных точек, отстоящих друг от друга на величину шага  $\Delta \nu$ . Промежуточные значения вычисляются путем интерполяции полиномом. В результате точность отображения узких спектральных линий может оказаться недостаточной, так как на одну линию будет приходиться лишь несколько расчетных точек, что недостаточно для правильного воспроизведения формы линии.

Решение этой проблемы может быть достигнуто за счет добавления дополнительных точек в интерферограмму. Обратимся к формуле, определяющей величину шага дискретизации в результирующем спектре:

$$\Delta \nu = 1 / (N \cdot \Delta x)$$

Шаг дискретизации в спектре обратно пропорционален общему числу точек интерферограммы. Если экспериментально полученную интерферограмму экстраполировать на области значений  $x < -L$ ;  $x > L$  дополнив массивами, состоящими из нулей, общее число точек интерферограммы увеличится, а шаг дискретизации в расчетном спектре соответственно уменьшится. На рис.3.6 показано влияние операции дополнения нулями (Zero Filling<sup>2</sup>) с фактором 8 (общее число точек интерферограммы увеличивается в 8 раз).

Однако следует отметить, что операция дополнения нулями только улучшает качество спектра за счет более точной интерполяции. Новой информации в

---

<sup>2</sup> Дословно эта операция называется «заполнение нулями» - Zero Filling, при этом подразумевается, что к экспериментальной интерферограмме добавляются новые элементы массива данных, которые затем заполняются нулями. Мы использовали термин «дополнение нулями» как более точно передающий смысл операции.

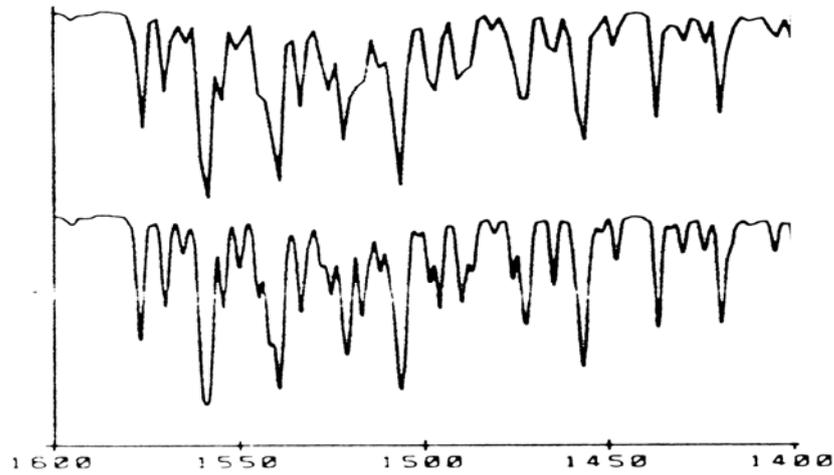


Рис.3.6. Влияние операции «дополнения нулями» на вид спектра.

интерферограмму эта операция не вносит, интерферограмма по-прежнему остается ограниченной при  $x=L$ , поэтому разрешающая способность прибора не возрастает.

### 3.6.2. Коррекция фазы.

Последняя операция, которая выполняется при преобразовании интерферограммы в спектр - это «коррекция фазы».

Коррекция фазы необходима, так как операция Фурье-преобразования дает комплексную функцию - спектр  $C(\nu)$ , тогда как мы ожидаем получения реального спектра  $S(\nu)$ . Комплексный спектр можно представить в виде суммы

$$C(\nu) = R(\nu) + i \cdot I(\nu) \quad (3.8)$$

где  $R(\nu)$  - действительная часть,  $I(\nu)$  - мнимая часть комплексного спектра.

иначе это можно записать как

$$C(\nu) = S(\nu) \exp(i \cdot \Phi(\nu)) \quad (3.9)$$

амплитуда реального спектра умножается на комплексный экспоненциальный множитель  $\exp(i \cdot \Phi(\nu))$ , содержащий зависящую от волнового числа «фазу»  $\Phi(\nu)$ .

Цель операции коррекции фазы - вычисление реального спектра  $S(\nu)$  из комплексного результата Фурье-преобразования  $C(\nu)$ .

Это может быть выполнено путем расчета квадратного корня из «спектра мощности»

$$P(\nu) = C(\nu) C^*(\nu)$$

$$S(\nu) = [C(\nu) C^*(\nu)]^{1/2} = [R^2(\nu) + I^2(\nu)]^{1/2} \quad (3.10)$$

или умножением  $C(\nu)$  на множитель, обратный экспоненциальному, и выделением действительной части этого результата

$$S(\nu) = \text{Re}[C(\nu) \exp(-i \cdot \Phi(\nu))] \quad (3.11)$$

Величина фазы  $\Phi(\nu)$  в экспоненциальном множителе вычисляется из соотношения

$$\Phi(\nu) = \arctan(I(\nu)/R(\nu)) \quad (3.12)$$

Вычисление спектра по уравнению (3.11) известно как «мультипликативная коррекция фазы»

(multiplicative phase correction) или метод Мерца (Mertz-method).

Причиной, по которой результатом Фурье-преобразования получается комплексный спектр, является несимметричность интерферограммы относительно своего центра (точки  $x=0$ ).

Существуют три основные причины асимметрии экспериментальной интерферограммы:

1. неточное определение центра - точки равного хода лучей.
2. использование «односторонней» интерферограммы. Одна сторона такой интерферограммы записывается во всем диапазоне разности хода лучей, а другая сторона представлена только несколькими сотнями точек.
3. Искажения сигнала за счет конечного времени отклика детектора и схемы регистрации

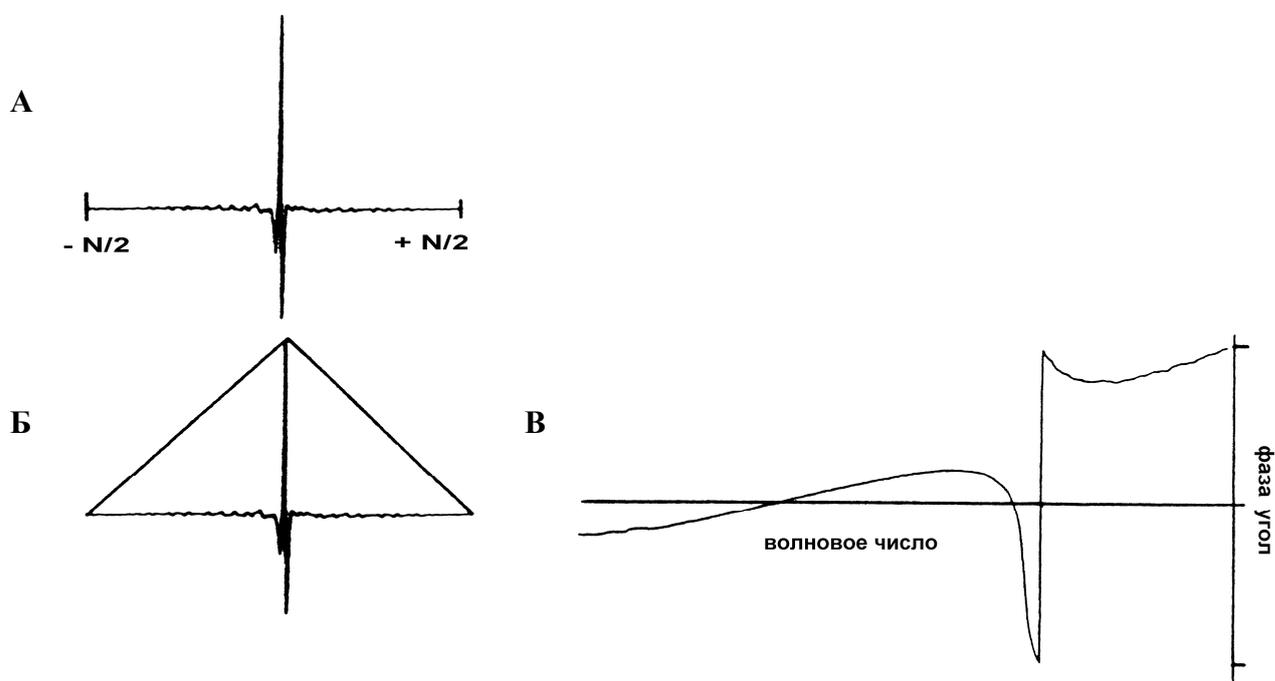


Рис.3.7 Расчет фазового спектра.

На рис.3.7 показано как зависимость  $\Phi(\nu)$  может быть рассчитана из симметричного относительно центра участка интерферограммы, состоящего из  $N$  точек ( $N/2$  точек в каждую сторону от центра интерферограммы) рис.3.7а. К этому участку применяются последовательно аподизация треугольной функцией (рис.3.7 б),

дополнение нулями и операция Фурье-преобразования. В результате этих операций получается спектр низкого разрешения, который используется для расчета  $\Phi(\nu)$ . Из результирующего комплексного спектра низкого разрешения  $C'(\nu)$  по уравнению (3.11) рассчитывается фазовый спектр  $\Phi(\nu)$  (рис. 3.7 в). Используя уравнение (3.11) комплексный спектр полного разрешения  $C(\nu)$  умножается на экспоненциальный множитель  $\exp(-i \cdot \Phi(\nu))$ .

После операции коррекции фазы скорректированная действительная часть комплексного спектра

$$R'(\nu) = R(\nu)\cos(\Phi(\nu)) - I(\nu)\sin(\Phi(\nu)) \quad (3.13)$$

представляет собой конечный одноканальный спектр  $S(\nu)$ .

Соответственно после операции коррекции фазы скорректированная мнимая часть комплексного спектра

$$\Gamma(\nu) = R(\nu)\sin(\Phi(\nu)) - I(\nu)\cos(\Phi(\nu)) \quad (3.14)$$

будет равна нулю.

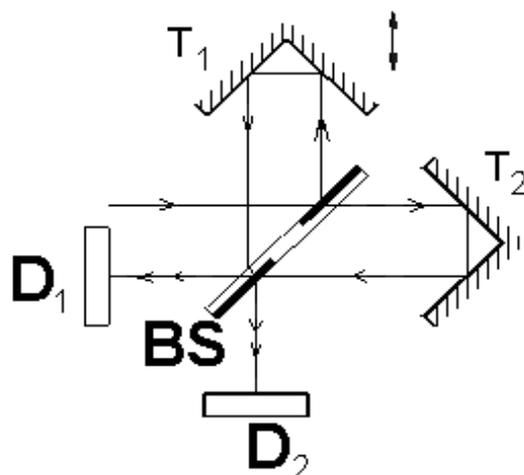
### 3.7. Современные интерферометры.

Оптические элементы интерферометров должны быть изготовлены весьма тщательно: локальные шероховатости их поверхностей не должны превышать  $(0,05 - 0,1)\lambda$ ; в противном случае снижается контраст интерференционной картины на фотоприемнике, а следовательно, и контрастность интерферограммы. Оптические детали вне интерферометра соответствуют обычным стандартам рабочей области спектра. Механические системы, осуществляющие сканирование спектра, должны обеспечивать линейность изменения разности хода во времени, плоскопараллельность и отсутствие угловых биений зеркал. Из-за понижения эффективности светоделителя шумы вблизи границ рабочего диапазона обычно выше, чем в его середине. Недостаточная фильтрация шумов, ложный электрический сигнал или пропущенная точка могут оказать заметное влияние на спектр, что проявляется в виде искажения контуров полос или снижения разрешающей способности.

При разработке конкретных серийных приборов учитываются указанные требования и проблемы, а также возможности дальнейшего увеличения светосилы, компактности спектрометров без потери их разрешающей способности.

Классическая оптическая схема интерферометра Майкельсона далека от совершенства. Во-первых, часть потока излучения не дает вклад в оптический спектр, возвращаясь к источнику. Во-вторых, постоянная составляющая потока излучения, попадающего на фотоприемник, не дает полезного спектрального сигнала и снижает

отношение сигнал/шум. В-третьих, когда плоское подвижное или неподвижное зеркало (или оба вместе) в интерферометре Майкельсона отъюстированы неточно, волновые фронты, выходящие из интерферометра, не параллельны друг другу. Систематическая разъюстировка и случайные угловые биения приводят к уменьшению контрастности интерферограммы, к появлению ошибок в разности хода. Возникающие при этом искажения в оптическом спектре предотвращаются или с помощью системы автоматического отслеживания разъюстировки (dynamic alignment), в которой одно из плоских зеркал снабжено пьезоприводом, корректирующим наклон зеркала после обнаружения ошибки, или путем замены плоских зеркал специальными отражателями, так называемыми ретрорефлекторами<sup>3</sup>. Указанные проблемы решаются, например, в оптической схеме с двумя трехгранными уголковыми отражателями (cube corners), которые позволяют вывести из интерферометра два отдельных пучка к двум фотоприемникам (рис. 3.8).



*Рис.3.8. Интерферометр с двумя фотоприемниками и трехгранными уголковыми отражателями-ретрорефлекторами.*

В таком интерферометре светоделитель BS выполнен в виде пластинки, на каждой стороне которой полупрозрачный слой нанесен на одну половину рабочей поверхности (темная полоса на светоделителе BS на рис. 3.7), а плоские зеркала заменены двумя трехгранными уголковыми отражателями (ретрорефлекторами)  $T_1$  и  $T_2$ . Один из отражателей движется вдоль осевого пучка. После второго прохождения через светоделитель пучки направляются на два фотоприемника  $D_1$  и  $D_2$ . Так как при отражении от диэлектрического покрытия светоделителя фаза колебания меняется на

<sup>3</sup> Ретрорефлектором называется устройство, отражающее параллельный пучок лучей в направлении его падения независимо от ориентации самого устройства относительно оси пучка.

$\pi$ , световые потоки, попадающие на фотоприемники, отличаются знаком в интерференционной формуле (сравним с формулой 3.2):

$$A_{1,2} \sim \int_0^{\infty} A_{0\nu} (1 \pm \cos 2\pi\nu\Delta) d\nu . \quad (3.15)$$

Электрическая схема основана на регистрации разности сигналов, вырабатываемых приемниками, при этом постоянные составляющие двух потоков вычитаются. Сочетание уголкового отражателя с такой двухлучевой схемой позволяет избежать необходимости создания высокоточного механизма параллельного перемещения зеркал и увеличить отношение сигнал/шум в спектре.

Дальнейшим развитием этой схемы является интерферометр с ретрорефлекторами типа «кошачий глаз», в котором вместо трехгранных уголкового отражателя использованы двухзеркальные афокальные системы (рис. 3.9). Параллельные лучи от светоделителя BS, отражаясь от вогнутых (параболических) зеркал  $M_1$  и  $M'_1$ , фокусируются, соответственно, на малых (выпуклых или вогнутых) зеркалах  $M_2$  и  $M'_2$  и после второго отражения от больших вогнутых зеркал возвращаются на светоделитель. Одна пара зеркал неподвижна, другая перемещается вдоль оси пучка.

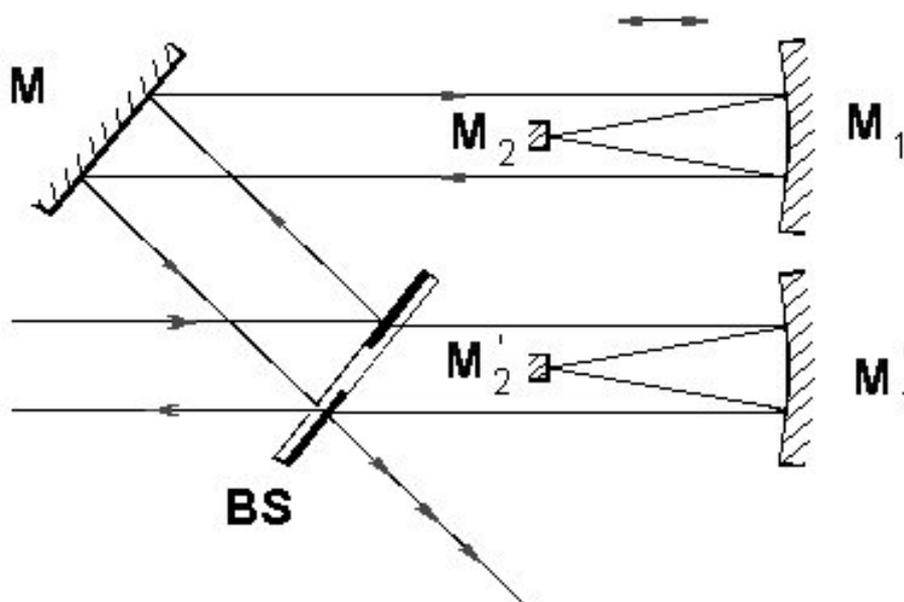


Рис. 3.9. Интерферометр с двумя фотоприемниками и афокальными системами.

Пьер Конн (P. Connes) показал в 1956 г., что можно подобрать такое относительное расположение и размеры светоделителя, плоских зеркал и афокальных систем, что состояние интерференции будет одинаковым во всем пространстве и интерференционные кольца будут отсутствовать. В реальности волновые фронты, выходящие из интерферометра, будут отступать от плоскости на величину, определяемую сферической aberrацией вогнутых зеркал. В фурье-спектрометре с такими афокальными двухзеркальными отражателями оптимальный угловой размер диафрагм будет определяться уже не максимальной оптической разностью хода, а aberrациями афокальных систем, и может значительно превышать предельное значение телесного угла  $\Omega_{пр}$ , полученное для «классического» интерферометра Майкельсона. То есть в этом случае выходную диафрагму, а значит, и светосилу можно значительно увеличить без уменьшения реальной разрешающей способности. Дополнительный выигрыш в светосиле при введении в каждое из плеч интерферометра афокальных оптических элементов называется выигрышем Конна.

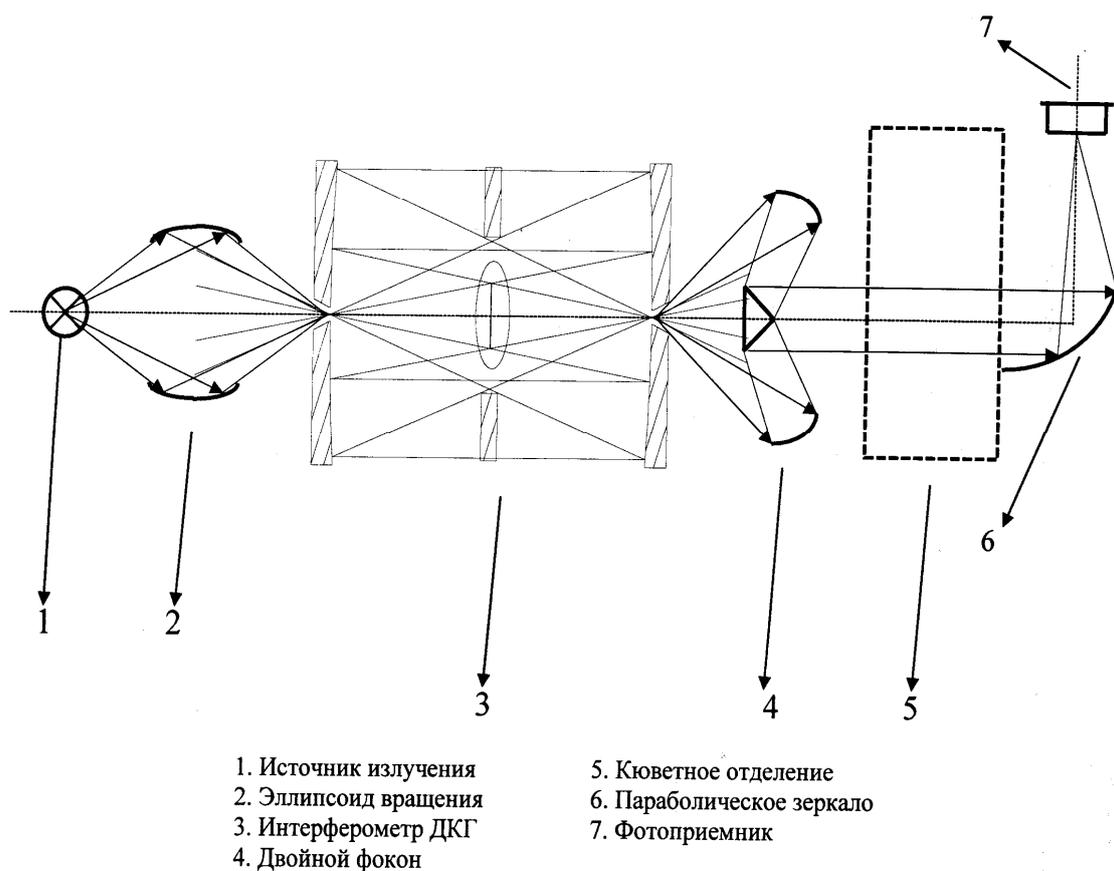


Рис.3.10. Оптическая схема спектрометра с интерферометром «Двойной кошачий глаз» (ДКГ).

Интерферометр такого типа получил развитие в двухлучевом сканирующем интерферометре «Двойной кошачий глаз» (ДКГ). Его оптическая схема приведена на рис.3.10. Входная оптика преобразует излучение, испускаемое источником, в сходящийся кольцевой пучок и фокусирует его на входном отверстии интерферометра, состоящего из сферических зеркал и подвижного светоделителя. Последний представляет собой пластину из селенида цинка или из бромида калия, которая частично пропускает и частично отражает падающий свет. Каждая из частей, пройдя ряд отражений, вновь попадает на светоделитель. Здесь интерферирующие лучи складываются, вызывая интерференцию и, отразившись от зеркала, проходят через выходное отверстие. Система зеркал преобразует свет в параллельный пучок, который проходит через кюветное отделение.

В заключение рассмотрим особенности оптических схем некоторых серийных фурье-спектрометров. Отметим, что в технических руководствах обычно приводятся не строгие оптические схемы, указывающие реальный ход лучей, а *принципиальные* оптические схемы, отражающие расположение оптических элементов в приборе.

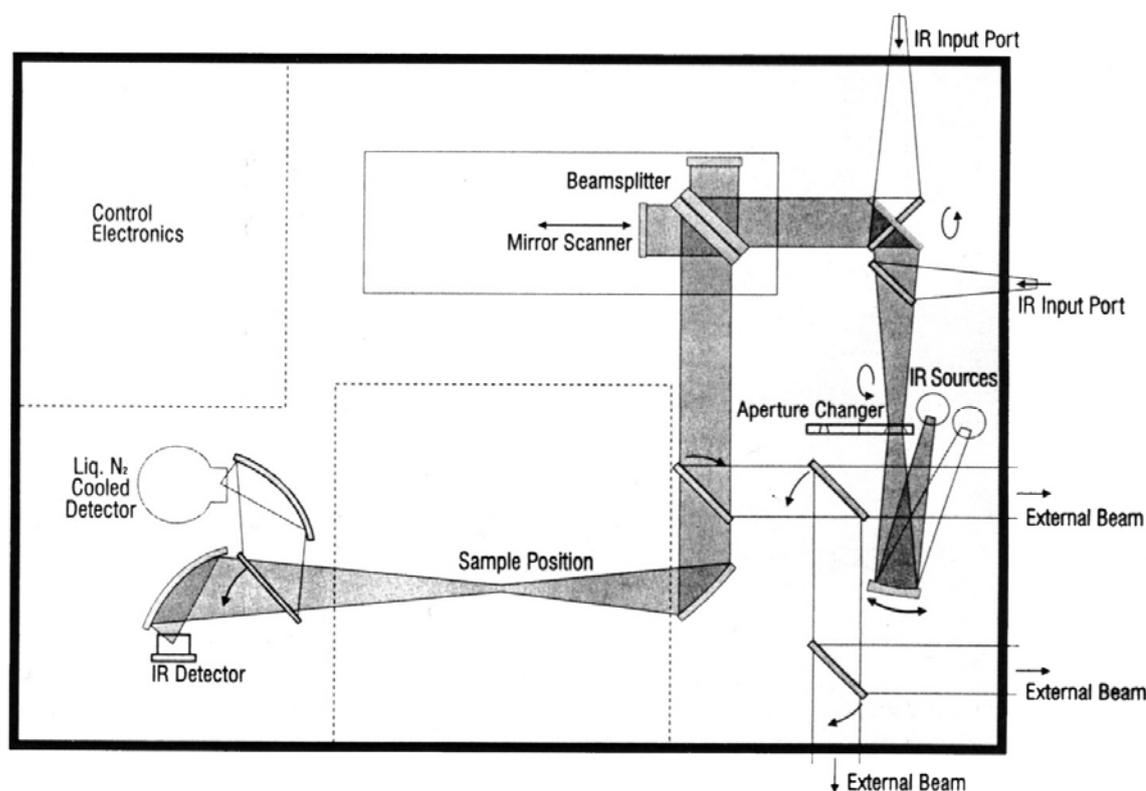


Рис. 3.11. Фурье-спектрометр IFS 66v/S фирмы Bruker: принципиальная оптическая схема.

Фурье-спектрометр IFS 66v/S фирмы Bruker исследовательского класса (предел разрешения –  $0,25 \text{ см}^{-1}$  с аподизацией, точность определения волнового числа – меньше  $0,01 \text{ см}^{-1}$ ) построен по классической схеме (рис. 3.11). Равномерное движение плоского зеркала обеспечивается использованием воздушного подшипника<sup>4</sup>.

В приборе IFS 113 фирмы Bruker исследовательского класса (предел разрешения –  $0,05 \text{ см}^{-1}$ ) (рис. 3.12) исполнение интерферометра Майкельсона отличается от классической схемы. Принципиально новым решением является использование двухстороннего плоского подвижного зеркала. ИК-излучение глобара R1 или ртутной лампы R2 (источники взаимозаменяемы) фокусируется в плоскости светоделителя BS. Прошедший и отраженный лучи направляются двумя вогнутыми зеркалами на поверхности двустороннего плоскопараллельного зеркала. Далее лучи

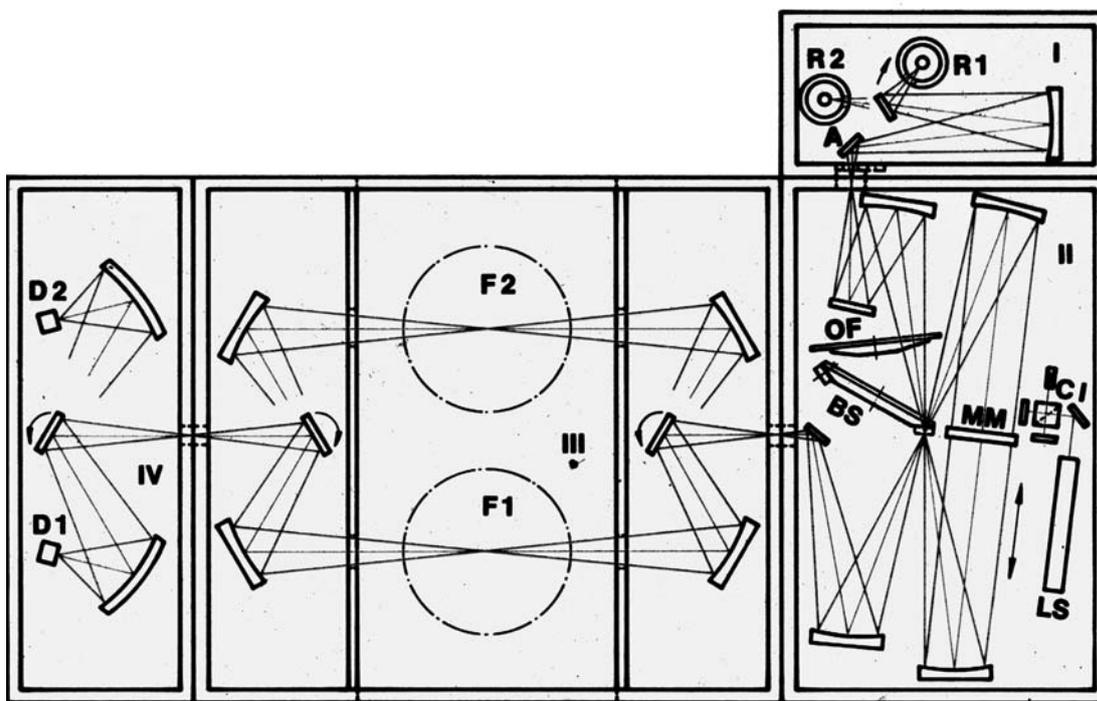


Рис. 3.12. Фурье-спектрометр IFS 113 фирмы Bruker, принципиальная оптическая схема.

возвращаются по тому же пути к светоделителю, где они интерферируют, и часть их отражается в кюветное отделение. Такая схема интерферометра имеет некоторое преимущество перед классической. Во-первых, оптическая разность хода в 4 раза больше механического смещения большого подвижного зеркала MM (диаметром 70

<sup>4</sup> Воздушный подшипник аналогичен воздушной подушке. Сжатый воздух вытекает из небольших отверстий неподвижной части механизма подачи зеркала, приподнимая подвижную часть, на которой закреплено зеркало. Этим приемом достигается движение зеркала практически без трения.

мм), то есть вдвое больше, чем в обычных интерферометрах при том же перемещении зеркала. Во-вторых, небольшие размеры светоделителя за счет фокусировки луча на его поверхности позволяют улучшать его характеристики при изготовлении. В-третьих, малый угол падения лучей на светоделитель обеспечивает минимальный поляризационный эффект. В обычных схемах с параллельным световым пучком, падающим на светоделитель под углом  $45^\circ$ , поляризационные эффекты могут быть особенно значительными в дальней ИК-области.

В отличие от большинства моделей, этот спектрометр выполнен в двухканальном варианте. Выходящий из интерферометра луч может по очереди направляться в один из двух измерительных каналов с помощью поворотного зеркала и фокусироваться в соответствующих точках  $F1$  и  $F2$  кюветного отделения, в которых располагают кювету с образцом и кювету сравнения для регистрации фонового (опорного) сигнала. Таким образом, спектры образца и фона измеряются в одинаковых условиях.

Другой принцип заложен в основу фурье-спектрометров серии Tensor (Bruker).

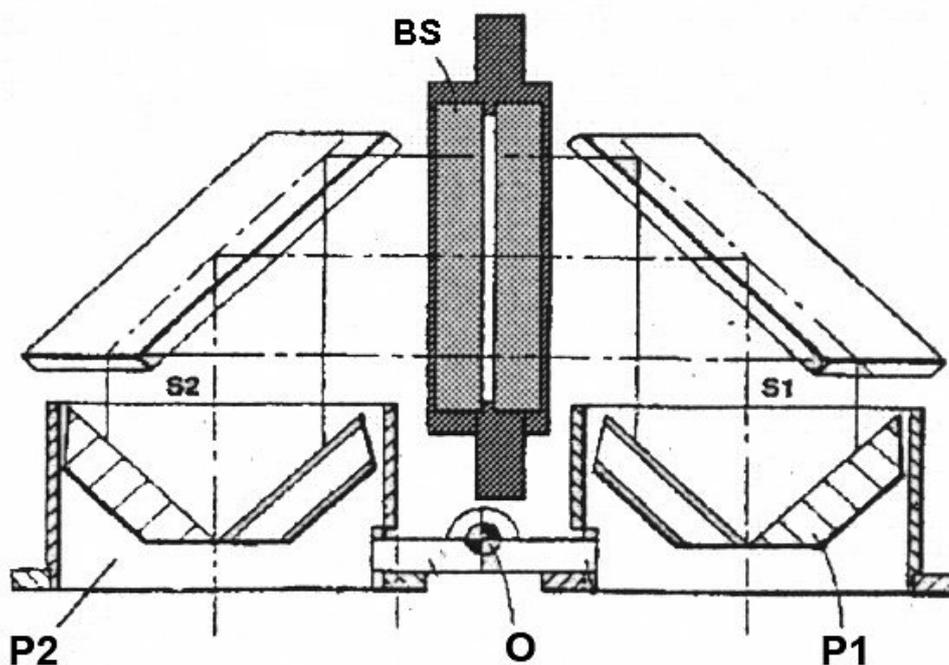


Рис. 3.12 Интерферометр Rocksolid: принципиальная схема. BS – светоделитель, P1 и P2 – трехгранные угловые ретрорефлекторы, O – ось.

Их основным оптическим элементом является интерферометр, состоящий из двух трехгранных угловых ретрорефлекторов P1 и P2, закрепленных на единой оси O, проходящей через центр масс системы, по схеме оборотного маятника (the Bruker

Rocksolid Interferometer) (рис. 3.13). В данной схеме отсутствует поступательное перемещение ретрорефлекторов: изменение оптической разности хода происходит за счет синхронных колебаний уголкового отражателя относительно единой оси. Эта схема позволяет избежать как случайных изменений в наклоне лучей, так и ошибок в определении разности хода из-за угловых биений плоских зеркал. Кроме того, данное техническое решение позволяет отказаться от использования обеспечивающих плавную подвижку зеркала дорогостоящих воздушных подшипников, работающих при наличии компрессора или резервуара со сжатым газом.

### 3.8. Получение спектра пропускания образца.

Большинство ИК-спектрометров с Фурье-преобразованием относятся к классу однолучевых спектрометров. Вычисление спектра пропускания образца происходит в три этапа:

1. Получение интерферограммы без образца с последующим преобразованием Фурье<sup>5</sup>. В результате получается так называемый одноканальный спектр сравнения  $R(\nu)$  (Single Channel Reference Spectrum).
2. Получение интерферограммы с образцом с последующим преобразованием Фурье. В результате получается так называемый одноканальный спектр образца  $S(\nu)$  (Single Channel Sample Spectrum).
3. Вычисление спектра пропускания как отношения  $S(\nu)$  и  $R(\nu)$

$$T(\nu) = S(\nu) / R(\nu)$$

После того, как вычислен спектр пропускания, к нему может быть применена последующая математическая обработка - конвертирование к виду спектра поглощения, коррекция фона, сглаживание и т.п.

---

<sup>5</sup> В данном случае предполагается последовательное выполнение нескольких математических операций – аподизации, дополнения нулями, дискретного преобразования Фурье, коррекции фазы.

## ЛИТЕРАТУРА.

1. Р. Дж. Белл Введение в фурье-спектроскопию. — М.: Мир. 1975. — 380с.
2. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. — М.: Мир, 1982. — 375 с.
3. Лебедева В.В. Техника оптической спектроскопии. — М.: Изд-во МГУ, 1986. — 352 с.
4. Bates J.B. Fourier transform infrared spectroscopy. — N.Y.; L.: Acad. press, 1978.
5. Griffiths P.R., de Haseth J.A. Fourier Transform Infrared Spectrometry: — Wiley: New York, 1986.
6. Colthup, N.B.;Daly, L.H.; Wiberley, S.E. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. — Academic: New York, 1990.
7. Hollas J.M. Modern spectroscopy. — Wiley, 2004. — 483p.
8. Levine I.N. Molecular spectroscopy. — Wiley, 1975, — 499p.

#### **4. Природа поверхности оксидных катализаторов.**

Физико-химические свойства поверхности играют существенную роль в химических процессах, происходящих на границе раздела фаз, в первую очередь в гетерогенном катализе и химических превращениях с участием твердых тел. Химические свойства поверхности твердого тела весьма специфичны. Немаловажна роль поверхности в процессах адсорбции.

Большинство гетерогенных катализаторов представляют собой оксиды, их сложные композиции и соли. Современное химическое производство невозможно представить без использования твердых катализаторов кислотной природы. Сфера применения кислотных гетерогенных катализаторов достаточно широка – процессы нефтепереработки, органического синтеза, утилизации углеводородного сырья.

Типичными твердыми кислотными катализаторами являются оксиды и их смеси, а также сульфаты металлов. В значительной степени этот факт определил основные направления применения ИК-спектроскопии к исследованию гетерогенных катализаторов. Основные приемы и методы исследования были развиты в применении в первую очередь к оксидным системам. Большинство монографий, посвященных методам ИК-спектроскопии в гетерогенном катализе, описывают именно применение по отношению к оксидным системам. Применение ИК-спектроскопии позволяет выявить ряд принципиальных моментов кислотного катализа на поверхности – обнаружить наличие на поверхности льюисовских и бренстедовских центров, установить их структуру и выявить их роль в каталитических превращениях.

Окисленное состояние является естественным для любого металлсодержащего катализатора, подвергнутого экспозиции на воздухе. В зависимости от окислительно-восстановительной обработки катионы в оксиде могут быть как в высшей, так и в промежуточной стадии восстановления. В зависимости от условий обработки или условий протекания реакции активная фаза катализатора может окисляться, восстанавливаться или претерпевать структурные изменения. Весь накопленный материал может быть применен к другим типам гетерогенных катализаторов, таким как нанесенные системы в которых в качестве носителя используется углеродный носитель, ультрадисперсный алмаз, полимерные нити и т.п. Для исследования этих систем в полном объеме могут применяться методики исследования адсорбционных и реакционных свойств, разработанные изначально для исследования оксидных систем.

#### 4.1. Особенности объектов исследования.

Координационные состояния атомов (катионов и анионов для оксидов) и реакционные свойства поверхности зависят от того, на какой кристаллической плоскости происходит адсорбция или реакция. Структура поверхности может быть рассчитана из трехмерной модели кристаллической решетки. Хотя влияние поверхностных дефектов и процессов реконструкции поверхности также оказывает влияние. Большинство реальных образцов оксидных систем представляют собой полидисперсные порошки, поверхность которых представляет собой набор различных граней, ориентированных случайным образом. Этот факт осложняет процесс идентификации активных центров, хотя в некоторых случаях информация может быть получена косвенно из анализа особенностей спектров адсорбатов, например в линейной или мостиковой форме происходит адсорбция, т.е. один или более атомов поверхности участвуют адсорбции.

В соответствии с определением Моррисона (S.R. Morrison) [1] понятие «центр поверхности» определяется как «микроскопическая группа атомов, которая определяет специфику химической активности поверхности». Это понятие относится к атомам поверхности со свободной валентностью, связям со свободными связывающими орбиталями, способными принимать электронную плотность, или к связям с заполненными связывающими орбиталями с низким потенциалом ионизации и т.п. Для оксидных систем можно выделить следующие типы центров: электронодонорные центры – анионы кислорода, электроноакцепторные центры – координационно ненасыщенные катионы металла, гидратно-гидроксильный покров. Полидисперсность оксидных катализаторов и, как следствие, различная ориентация участков поверхности, так же как и дефекты кристаллической структуры поверхности являются причиной неоднородности каждого из типов центров.

Для определения природы центров адсорбции, соотношения концентраций различных центров, определения типов комплексов, формирующихся на поверхности катализатора при адсорбции реагентов и путей их последующих превращений с успехом применяется метод ИК-спектроскопии.

Адсорбционные свойства отдельных центров определяются путем адсорбции на них простых молекул-зондов. По спектральным характеристикам формирующихся на поверхности комплексов можно судить о свойствах самого центра. Хорошо известно, что реальная поверхность неоднородна, что является причиной появления

широкого спектра центров адсорбции, существенно отличающихся по своим адсорбционным и реакционным свойствам. Такие центры формируются преимущественно в областях протяженных дефектов поверхности (ступеньки, трещины, выходы на поверхность дислокаций и т.п.) и точечных дефектов (вакансии, примесные атомы и т.п.). Концентрация дефектов на поверхности зависит от дисперсности материала. Для высокодисперсных систем концентрация центров, связанных с дефектами поверхности, может в разы превышать концентрацию центров на регулярной поверхности.

Многообразие одновременно присутствующих на поверхности разных по природе центров составляет серьезную проблему разработки надежных методов отдельного изучения их свойств.

#### **4.2. Спектральные проявления поверхности оксида.**

Поверхность представляет собой границу раздела фаз существенно различной плотности, что обуславливает искажение силовых полей внутри твердого тела при приближении к поверхности и повышенную по сравнению с объемом концентрацию дефектов структуры. Поверхность твердого тела можно рассматривать как самый протяженный дефект, который нарушает трехмерную структуру кристалла. Атомы, расположенные на поверхности, имеют меньшее число соседей, чем атомы в объеме, т.е. атомы поверхности являются координационно ненасыщенными. Следовательно, силы, действующие на атомы поверхности будут отличаться от сил, действующих на аналогичные атомы в объеме решетки. Это приводит к тому, что локальная симметрия и соответствующие правила отбора также как и динамические характеристики химических связей на поверхности – средний квадрат амплитуды, силовая постоянная и частота валентных колебаний связей будут отличаться от аналогичных параметров связей внутри решетки. Это справедливо как для ковалентных, так и для чисто ионных решеток. Этими факторами обусловлено проявление поверхностных колебаний, которые дают дополнительные линии в ИК-спектрах поглощения или в спектрах комбинационного рассеяния. Внедрение примеси, равно как и адсорбция атомов и молекул на поверхности твердого тела, приводит к возникновению локальных колебаний и в том случае, если масса адсорбирующегося атома в 3-4 раза меньше массы атома поверхности.

Исследование высокодисперсных оксидов позволяет изучить спектральные проявления атомов поверхности. На поверхности оксидных систем могут присутствовать доступные для адсорбируемых молекул катионы и анионы. Любой катион имеет незаполненные электронные орбитали и, согласно определению Льюиса, является кислотой, каждый из поверхностных анионов имеет неподеленную пару электронов и, следовательно, является основным центром.

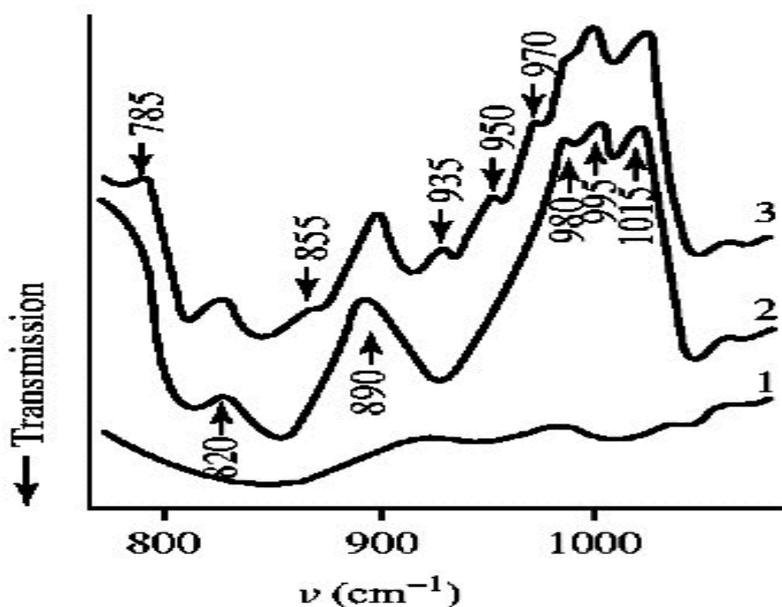


Рис. 4.1. ИК-спектры  $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

1 — после термовакuumной обработки при 770 К; 2 — после взаимодействия с кислородом при 520 К; 3 — после взаимодействия со смесью  $^{16}\text{O}_2$ ,  $^{18}\text{O}_2$  (40%  $^{18}\text{O}_2$ ) при 520 К. [2,3]

Дисперсные оксидные катализаторы являются удобными объектами для изучения спектров поверхностных колебаний как собственной, так и примесной природы. Действительно, с увеличением дисперсности твердого тела соотношение поверхность/объем изменяется, что приводит к повышению концентрации поглощающих групп, обусловленных поверхностью твердого тела. Существенное ограничение при исследовании таких колебаний связано с поглощением ИК-излучения объемом адсорбента, что исключает возможность анализа спектров в области собственного поглощения. В связи с этим рассмотрение будет относиться лишь к области частот выше частот собственного поглощения кристаллов.

При исследовании толстых слоев высокодисперсных оксидов после окислительных обработок появляются характерные для каждого индивидуального оксида полосы поглощения, лежащие в области частот выше частот собственного

поглощения кристалла. Эти полосы поглощения связывают с колебаниями связей поверхностный катион-кислород. Так, например, в спектре оксида хрома, подвергнутого высокотемпературной окислительной обработке, наблюдается характерный дискретный спектр в области  $700-1100 \text{ см}^{-1}$  (рис. 4.1). Эти полосы характеризуют колебания связей металл-кислород на поверхности. Образование таких связей, если они имеют ионный характер, эквивалентно появлению на поверхности ионов кислорода, адсорбированных на поверхности оксидных катализаторов. Поскольку поверхность неоднородна, катионы поверхности имеют разную координационную насыщенность по кислороду. Прочности связей кислорода с такими катионами также будут различаться, вследствие этого в спектрах наблюдается несколько максимумов поглощения, принадлежащим металл-кислородным связям.

Понижение координационного числа металла при постоянной валентности сопровождается уменьшением межатомного расстояния и увеличением количества валентных электронов на одну связь - т.е. кратности связи. В соответствии с этим должна увеличиться прочность связи и частота. Поэтому высокочастотные максимумы в спектрах относят к связям кислорода с самыми координационно ненасыщенными катионами поверхности. Интервал изменения частот, характеризующих колебания связей металл-кислород, определяется изменением порядков этих связей. Число максимумов, появляющихся в области колебаний связи М-О, и спектральный диапазон их появления характеризуют энергетическую неоднородность группировок «металл-кислород».

### **4.3. Молекулярные формы адсорбции кислорода.**

Основной метод анализа заряженной формы молекулярно адсорбированного кислорода  $\text{O}_2^-$  - это ЭПР-спектроскопия. Формирование адсорбированных форм  $\text{O}_2^-$  наблюдалось более чем на 30 оксидных катализаторах на основе оксидов переходных металлов, силикагеле, алюмосиликатах и цеолитах. ИК-спектроскопия позволяет обнаружить адсорбцию молекулярного кислорода на поверхности и дает информацию о координации молекулярного кислорода на поверхности оксидных систем.

На рис. 4.2 показаны частотные диапазоны в которых поглощают различные формы молекулярного кислорода. К сожалению, область поглощения связи  $\text{O}-\text{O}$  лежит в низкочастотном диапазоне и перекрываются с областью поглощения связей  $\text{M}-\text{O}-\text{M}$  и  $\text{M}-\text{O}$ . Это существенно затрудняет идентификацию адсорбированных

молекулярных форм кислорода по спектрам ИК. Для повышения точности идентификации ИК данные комбинируют с данными ЭПР-спектроскопии.

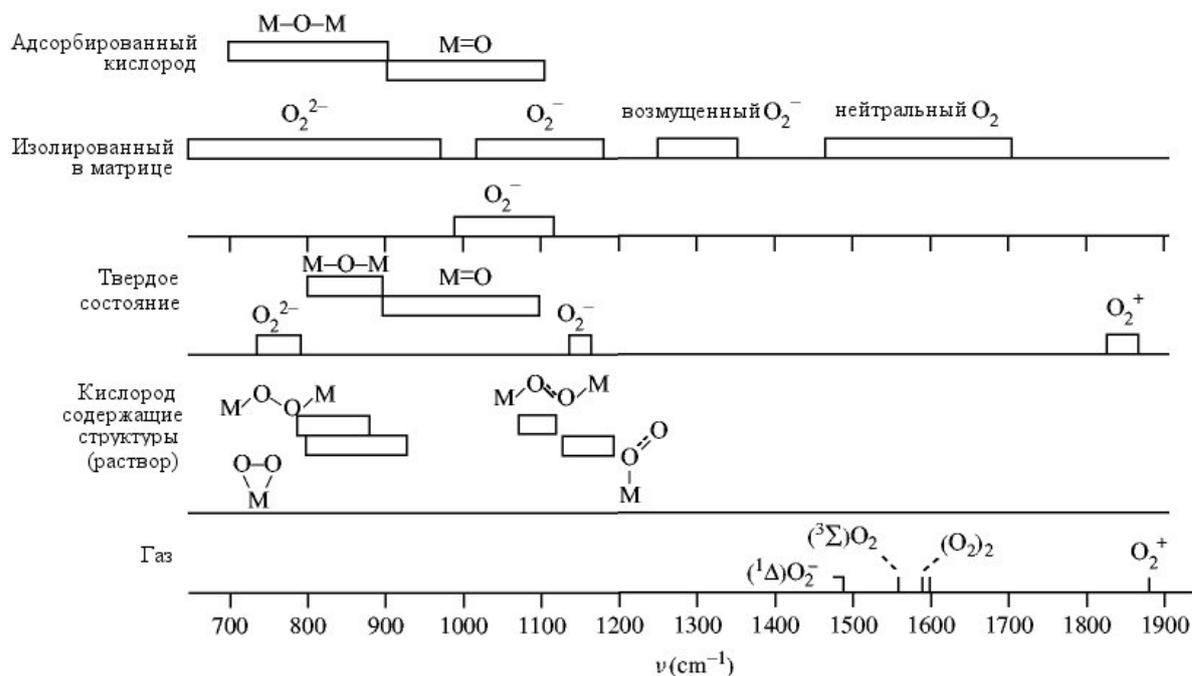


Рис. 4.2 Спектральные характеристики молекулярных форм кислорода [3]

#### 4.4. Гидроксильный покров.

Известно, что в адсорбционных и каталитических процессах важную роль играют гидроксильные группы и электроноакцепторные центры поверхности оксидов. Они образуются в процессе приготовления катализаторов или при их взаимодействии с реакционной средой. Гидроксильный покров оксида является одной из основных причин неоднородности его поверхности. Подавляющее большинство практически важных адсорбционных процессов на поверхности зависит от состояния гидроксильного покрова оксида. Поэтому исследование этих структур поверхности необходимо как с точки зрения практического применения в катализе, так и с точки зрения исследования изменения морфологии и физико-химических свойств поверхности оксида в результате обработки.

На воздухе поверхность большинства оксидов покрыта слоем гидроксильных групп, достраивающих координационную сферу одного и более катионов поверхности, и недиссоциировавших молекул воды, координированных катионами поверхности. Относительные количества и термостабильность гидроксильных групп

различных типов зависят в основном, от природы оксида и кристаллографических направлений поверхности кристаллита. Обычно адсорбированные недиссоциировавшие молекулы воды составляют до 50 % от поверхностного слоя оксида и легко удаляются термовакuumированием уже при температуре 470 К. Данный компонент покровного слоя малочувствителен к природе оксида и структуре поверхности. Гидроксильные группы поверхности, наоборот, оказываются намного более чувствительны к координационному и структурному состоянию катионов, в координационную сферу которых эти группы входят. Поэтому изменения в структуре гидроксильного покрова, наряду с изменениями электроноакцепторных свойств, являются отражением изменений структуры поверхности под воздействием модифицирующего компонента или условий обработки.

Целесообразно выделить три типа ОН-групп:

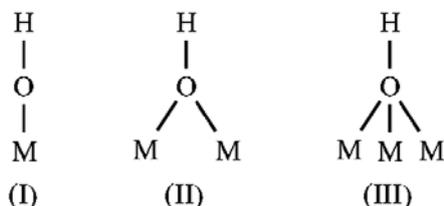
**Структурные ОН-группы.** Образуются при приготовлении катализаторов. Их протон служит для обеспечения электронейтральности синтезируемого вещества. При разрушении структурных ОН-групп меняется как фазовый, так и химический состав катализатора. Типичным представителем катализаторов, обладающих этим типом ОН-групп, является цеолит.

**Замыкающие (терминальные) ОН-группы.** Образуются при приготовлении катализаторов в гидроксилсодержащих растворителях. Эти ОН-группы замыкают «свободные» валентности низкокоординированных ионов металлов. При нагревании катализатора, когда терминальные ОН-группы разрушаются, возможна перестройка поверхности, но фазовый состав не изменяется. Обычно терминальные ОН-группы существуют на поверхности любого оксида.

**ОН-группы адсорбированной воды.** Образуются при адсорбции молекул воды на поверхности катализаторов. Эти ОН-группы при нагревании исчезают или в результате десорбции, или при диссоциации, в первом случае поверхность по структуре не изменяется, во втором возможны минимальные ее изменения. Данный тип ОН-группы обычно обнаруживается только при низкой температуре, но в некоторых работах ОН-группы координированной воды рассматриваются как сильные брэнстедовские центры.

Существует взаимосвязь между спектральными проявлениями поверхностных гидроксильных групп и кристаллохимическим строением оксидов [2]. Причина появления в ИК-спектрах нескольких полос, принадлежащих свободным

гидроксильным группам поверхности, заключается в том, что кислород ОН-группы может находиться в контакте с несколькими атомами металла. Атомы металла являются ближайшими соседями ОН-группы, поэтому их число должно оказывать определяющее влияние на частоту колебания  $\nu_{\text{о-н}}$ . [7]. Можно выделить ОН-группы, кислород которых связан с одним, двумя, тремя и т. д. атомами металла:

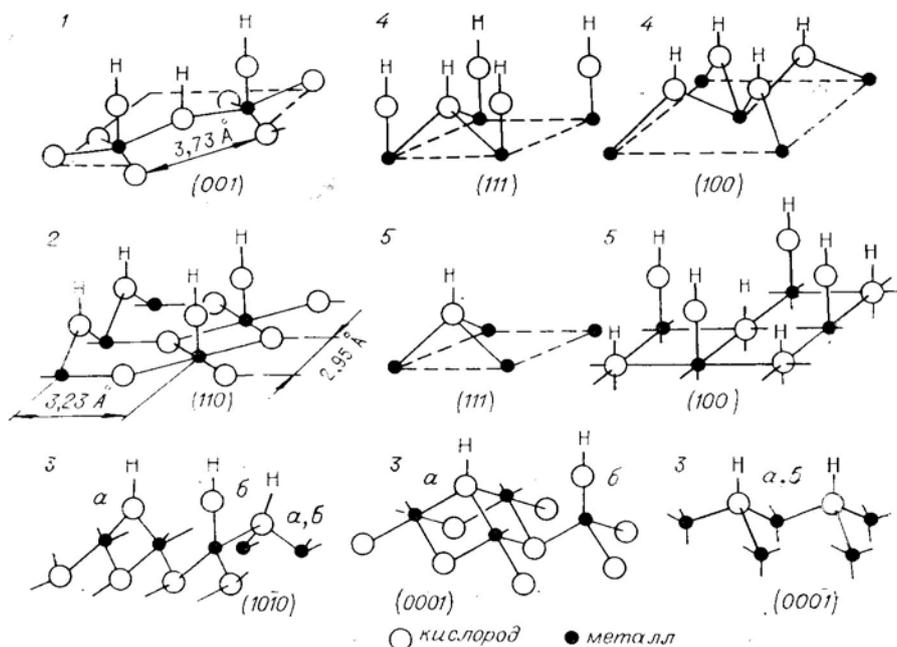


Образование координационной связи понижает частоту валентного колебания ОН, поэтому полосы поглощения ОН-группы I, II, III типов должны располагаться в спектре в порядке убывания частоты.

Все ОН-группы могут проявлять как кислотные, так и основные свойства. Как правило, мостиковые ОН-группы более кислые, так как одна из неподеленных пар электронов кислорода участвует в образовании донорно-акцепторной связи с катионом металла. Терминальные ОН-группы во взаимодействии с сильными основаниями ведут себя как кислотные, а при взаимодействии с кислотами — как основные.

Для построения модели гидроксильного покрова авторы [7] предложили использовать кристаллографический подход и рассматривать поверхность как сколы кристаллической решетки, соответствующие определенным граням кристалла, предполагая, что наиболее распространенными должны быть грани, возникающие при росте кристаллов из газовой фазы. Разорванные связи на поверхности кристалла насыщаются в результате диссоциации молекул воды: к каждому атому кислорода присоединяется водород, а к атомам металла — гидроксильные группы. Кислород ОН-группы стремится образовать связь с несколькими атомами металла, если их взаимное расположение не препятствует этому. В этой модели атомы кислорода поверхностных ОН-групп всегда располагаются в тех местах, где должны были находиться атомы кислорода в бесконечной кристаллической решетке. Тогда число атомов металла, окружающих кислород ОН-группы, всегда меньше координационного числа кислорода в решетке оксида, т. е. максимальное число типов ОН-групп для данного оксида должно быть на единицу меньше координационного числа кислорода (рис.

4.3). Подобный подход удовлетворительно описывает различия во взаимном соотношении концентраций различных гидроксильных групп.



*Рис. 4.3. Структура гидроксильного покрова некоторых граней оксидов с различной кристаллической структурой [7].  
1 — анатаз; 2 — рутил; 3 — структура вюрцита, буквами а и б указаны два способа присоединения ОН-группы к поверхностным атомам металла для ZnO; 4 — структура CaF<sub>2</sub>; 5 — структура NaCl.*

Как можно заметить, соотношение концентраций различных типов гидроксильных групп на разных гранях кристалла неодинаково и, соответственно, соотношение интенсивностей полос поглощения разных типов гидроксильных групп для разных граней будет различным. Поэтому анализ спектров гидроксильного покрова позволяет косвенно судить о преимущественной кристаллографической ориентации поверхности и позволяет косвенно фиксировать процессы перестройки поверхности.

#### 4. 5. Спектральные свойства оксидных поверхностей в ближней ИК области

В ближнем ИК диапазоне проявляются обертоны и комбинационные полосы сильных полос нормальных колебаний из среднего ИК диапазона. Эти полосы гораздо менее интенсивны, чем основные колебания. Главной особенностью ближней ИК области является отсутствие перекрывания полос и выполнение закона Бугера-Ламберта-Бера для слабых обертонов. Значительные преимущества в исследовании этого диапазона проявились при использовании техники диффузного отражения.

Интенсивности ( $I$ ) полос в спектрах диффузного отражения (ДО) в ближней ИК-области могут быть приблизительно описаны формулой

$$I = \sqrt{\varepsilon c}$$

Откуда следует, что при уменьшении концентрации ( $c$ ) или коэффициента экстинкции ( $\varepsilon$ ) в 100 раз, интенсивность полосы уменьшится только в 10 раз. Поэтому полосы обертонов и составных частот, практически не видные в спектрах пропускания, становятся хорошо определяемыми в спектрах ДО. Доступными для анализа становятся области поглощения валентных колебаний, соответствующих переходам с основного на более высокие колебательные уровни: ОН ( $\nu_{0,2}=6900-7400 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{0,3}=10000-11000 \text{ см}^{-1}$ ), NH ( $\nu_{0,2}=6000-6800 \text{ см}^{-1}$ ), СН ( $\nu_{0,2}=5400-6000 \text{ см}^{-1}$ ).

Расширение спектрального диапазона оказывается весьма полезным для анализа свойств поверхности гетерогенных катализаторов, поскольку зачастую, область фундаментальных полос бывает недоступной для рассмотрения. Например, в образцах, характеризующихся очень высокими концентрациями ОН групп, или присутствием молекул адсорбированной воды, или связанных по водороду гидроксильных ОН –групп, в области  $\nu_{0,1}$  наблюдается широкая неразрешенная полоса. В то же время в области первого обертона видны хорошо различимые полосы. Используя формулу, связывающую частоты фундаментальных колебаний и обертонов :

$$\nu_{0,1} = \nu_{0,2} (1 - 2\chi_\varepsilon) / (2 - 6\chi_\varepsilon)$$

и, принимая во внимание, что коэффициент ангармоничности  $\chi_\varepsilon$  мало отличается для разных типов ОН-групп и равен  $\sim 2,1 \cdot 10^{-2}$ , можно вычислить, частоту основного колебания  $\nu_{0,1}$ , измерив значения частоты колебаний первого обертона.

Помимо обертонов, в спектрах ДО ближней ИК-области доступными для анализа становятся и составные частоты. В частности, это касается деформационных колебаний поверхностных ОН групп. Информацию об их частотах трудно получить из прямых измерений в основной области спектра (ниже  $1000 \text{ см}^{-1}$ ), так как здесь расположены интенсивные полосы колебаний решетки оксидных носителей ( $\nu(\text{Si-O})$ ,  $\nu(\text{Al-O})$  и т.п). Комбинационные полосы поглощения, состоящие из суммы полос валентных ( $\nu_{\text{ОН}}= 3500-3750 \text{ см}^{-1}$ ) и внеплоскостных деформационных ( $\delta_{\text{ОН}}= 600-1640 \text{ см}^{-1}$ ) колебаний можно наблюдать в области  $4200-5300 \text{ см}^{-1}$ . На рис.4.4 для примера представлены ИК спектры ДО поверхности  $\text{SiO}_2$ , измеренные при разных температурах. 300 (а) и 77 К (б).

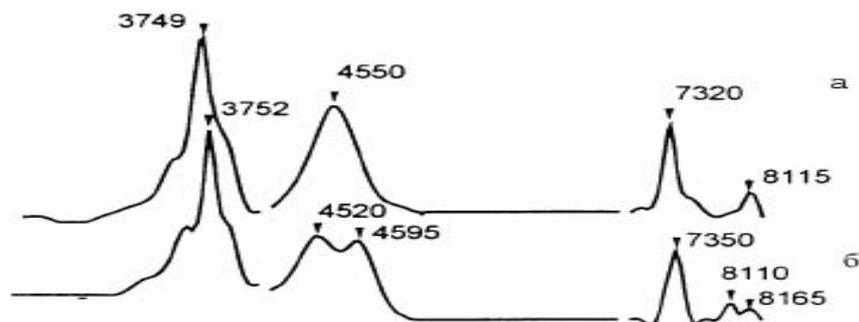


Рис. 4.4. ИК спектры ДО поверхности  $\text{SiO}_2$ , измеренные при 300 (а) и 77 К (б) [8].

На рис. видны полосы основного валентного колебания  $\nu_{\text{OH}}$  терминальной группы  $\text{SiOH}$ ,  $\nu_{0-1}$  при  $3750 \text{ см}^{-1}$  а также полосы первого обертона ( $\nu_{0-2}$ )  $7320 \text{ см}^{-1}$  и составных частот ( $4550, 8115 \text{ см}^{-1}$ ), состоящие из суммы валентных  $\nu_{\text{OH}}$  и деформационных  $\delta_{\text{Si-OH}}$  или валентных  $\nu_{\text{Si-O}}$  колебаний, причем при низких температурах (рис.4.4, спектр б) регистрируется даже расщепление составных полос, возникающее вследствие разности частот  $\nu_{\text{Si-O}}$  и  $\delta_{\text{Si-OH}}$  колебаний ( $870$  и  $770 \text{ см}^{-1}$  соответственно).

Считается, что значение частоты комбинационной полосы ( $\nu_{\nu+\delta}$ ) должно быть меньше суммы частот двух нормальных колебаний. Однако для различных типов поверхностных  $\text{OH}$  групп ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{H}$ -формы цеолитов) было показано, что в пределах ошибки эксперимента комбинационная полоса равна сумме двух частот, что позволяет рассчитать частоту  $\delta_{\text{OH}}$  как разность частот комбинационной полосы  $\nu_{\nu+\delta}$  и валентных колебаний  $\nu_{\text{OH}}$ . В некоторых случаях бывает необходимо, наоборот, из широкой, неразрешенной полосы валентных  $\text{OH}$  колебаний в области  $3600 \text{ см}^{-1}$  выделить колебания отдельных групп, относящихся, например, к изолированным гидроксильным группам. В этом случае также оказываются полезны комбинационные полосы. В табл. 4.1 приведены значения частот валентных и деформационных колебаний различных групп  $\text{OH}$ , наблюдаемых в спектрах цеолитов и простых оксидов. Наибольшее значение частоты деформационных колебаний найдено для молекулы воды в газовой фазе или после адсорбции на поверхности. Составная частота для адсорбированной воды находится при  $\sim 5150\text{-}5270 \text{ см}^{-1}$ . Эта полоса не перекрывается, как правило, с полосами других колебаний, в отличие от области  $3300\text{-}3700 \text{ см}^{-1}$ , где наряду с валентными колебаниями адсорбированной воды проявляются  $\nu_{\text{OH}}$  колебания различных силанольных групп и обертона деформационных колебаний

воды. Поэтому поглощение при  $\sim 5300 \text{ см}^{-1}$  является одним из чувствительных реперов, указывающим на присутствие воды на поверхности.

Табл.4.1. Частоты валентных ( $\nu$ ) и деформационных ( $\delta$ ) колебаний различных групп ОН.

Тип ОН групп	$\nu (\text{см}^{-1})$	$\delta (\text{см}^{-1})$
Si(OH)Al	3610-3660	1055-990
AlOH	3670-3720	900-750
SiOH	3745-3750	770-840
MgOH	3595	955
CaOH	3590	940
SrOH	3600	915
BaOH	3610	890
LaOH	3520	710
CeOH	3535	695
NdOH	3535	665
H <sub>2</sub> O	3650-3740	1640

## ЛИТЕРАТУРА.

1. Morrison S. R. The Chemical Physics of Solid Surfaces. — Plenum Press, New York, 1977.
2. Давыдов А. А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. — Новосибирск: Наука, 1984. — 240 с.
3. Davydov A. A. Molecular spectroscopy of oxide catalyst surfaces; edited by N.T. Sheppard. — Wiley, 2003. — 684 p.
4. Паукштис Е.А. ИК спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. — Новосибирск: Наука, 1992. — 255 с.
5. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. — М.: Мир, 1966. — 514 с.
6. Киселев А. В., Лыгин В. И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ.— М., Наука, 1972.— 460 с.
7. Цыганенко А.А., Филимонов В.Н. Влияние кристаллической структуры окислов на ИК-спектры поверхностных ОН-групп. — В кн.:Успехи фотоники. — Л.Изд-во ЛГУ, 1974, №4, — с.51-74.
8. Kustov. L.M. New trends in IR-spectroscopic characterization of acid and basic sites in zeolites and oxide catalysts. // Topics in Catalysis, — 1997, — V.4. — P. 131

## 5. Определение природы адсорбционных центров поверхности и их химических свойств методом молекул-зондов.

Инфракрасная спектроскопия успешно применяется для определения природы центров адсорбции веществ. Из-за сложности описания поверхности поликристаллов, для индивидуальных оксидов, и тем более для оксидов различной химической природы, отсутствуют критерии непосредственного сопоставления свойств центров адсорбции (эффективных зарядов, энергии связи и т. д.) и особенно установления взаимосвязи свойств с их спектральными проявлениями. Многообразие одновременно присутствующих на поверхности разных по природе центров составляет серьезную проблему разработки надежных методов отдельного изучения их свойств. Прямое исследование поверхностных центров, вне реакций центров с молекулами, с точки зрения кислотно-основных взаимодействий не имеет смысла, так как кислотные и основные свойства веществ проявляются во взаимодействии. Идентификация поверхностных кислотных и основных центров и исследование их свойств возможны только при адсорбции зондов: кислотных или основных молекул, специфически взаимодействующих с поверхностными центрами определенной природы. В этом случае по изменению спектральных параметров, чувствительных к характеру связи между адсорбирующейся молекулой и центром поверхности, можно получить сведения о типе центра (при использовании количественных измерений - о концентрации центров) и его свойствах.

Суммируя литературные данные можно сформулировать следующие требования, предъявляемые к молекулам-зондам:

1. адсорбция зонда не должна приводить к необратимым изменениям поверхности;
2. зонд должен специфично взаимодействовать с кислотными и основными центрами;
3. при адсорбции зонда не должны проявляться стерические затруднения.

Зонды используются в двух вариантах. В первом — зонд возмущает адсорбционный центр и свойства центра характеризуются этим возмущением. Типичным примером такого применения зонда является изучение Н-комплексов. Во втором — о свойствах центров судят по изменению спектров самого зонда. Этот вариант широко используется для изучения льюисовских центров. Использование метода ИК- спектроскопии накладывает дополнительное ограничение на свойства

молекулы-зонда - в спектре должны быть полосы, положение которых отражает взаимодействие зонда с центром адсорбции.

В качестве молекул-зондов широкое распространение получили монооксид углерода, пиридин, аммиак, ацетонитрил, бензонитрил, хлороформ (дейтерохлороформ) [1-6].

Общепотребительные зонды для изучения основных центров назвать не представляется возможным. Идеальных спектральных зондов не существует, и с помощью каждого из них решают свои специфические задачи.

### 5.1. Адсорбция монооксида углерода.

Наиболее часто для определения характеристик апротонных центров используется монооксид углерода. Данная молекула, являясь мягким основанием, пригодна для идентификации различий в состоянии катионов одного и того же металла, находящихся в разном координационном окружении.

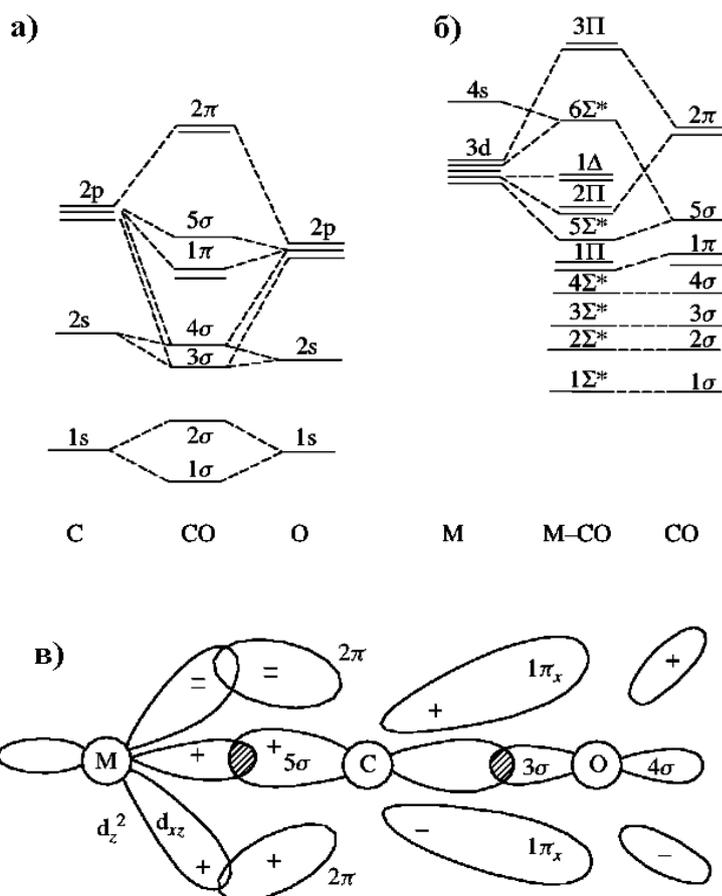


Рис.5.1 Диаграмма молекулярных орбиталей монооксида углерода (а), карбонильного комплекса (б), схема перекрытия молекулярных орбиталей в карбонильном комплексе (в) [2, 9]

Хемосорбция монооксида углерода на поверхности оксидов протекает с участием кислорода, поверхностных гидроксильных групп и координационно ненасыщенных катионов поверхности, что делает эту молекулу универсальной для установления природы центров на поверхности.

Выделяют две области, в которых проявляются полосы поглощения адсорбированного монооксида углерода —  $1000-1700 \text{ см}^{-1}$  и  $2000-2200 \text{ см}^{-1}$ .

### ***Взаимодействие монооксида углерода с катионами поверхности.***

Полосы поглощения в области  $2000-2200 \text{ см}^{-1}$  характеризуют обратимую форму адсорбции монооксида углерода и обусловлены колебаниями связей  $\nu_{\text{CO}}$  комплексах, разрушающихся десорбцией до  $430 \text{ K}$ .

В изолированной молекуле CO (рис.5.1) два электрона занимают  $1\sigma$  и еще два  $2\sigma$ - молекулярные орбитали, образованные из  $1s$  орбитали кислорода и  $1s$  орбитали углерода. Следующие по энергии молекулярные орбитали  $3\sigma$ ,  $4\sigma$ ,  $1\pi_x$  и  $1\pi_y$  построены на атомных орбиталях  $2s$ ,  $2p_x$  и  $2p_y$  и также заняты двумя электронами каждая. Во всех случаях максимум электронной плотности смещен в сторону кислорода.

Две орбитали являются слаборазрыхляющими:  $2\pi$ -орбиталь, образованная в основном из  $2p_z$ -орбиталей кислорода и  $5\sigma$ -орбиталь, образованная  $2p_z$ -орбиталями углерода. Первая соответствует двум электронам около атома кислорода, вторая - свободной электронной паре возле атома углерода и направлена от этого атома вдоль оси молекулы. Эта свободная пара в значительной степени компенсирует смещение остальных орбиталей к кислороду и приводит к тому, что суммарный дипольный момент CO очень мал. Частота валентных колебаний связи углерод - кислород в молекуле монооксида углерода, находящейся в газовой фазе, проявляется при  $2143 \text{ см}^{-1}$ .

Согласно распространенным представлениям о структуре гомогенных карбониллов металлов, связь в них осуществляется путем образования  $\sigma$ -связи (донорно-акцепторной) между заполненными  $\sigma$ -орбиталями CO и незаполненными  $d$ -орбиталями металла. Связь усиливается за счет взаимодействия заполненных  $d$ -орбиталей металла с вакантными  $\pi^*$ -орбиталями CO ( $\pi$ -связь дативная) (рис. 5.1). Установлено, что последнее ведет к уменьшению прочности связи C-O и соответственно к смещению частоты валентного колебания  $\nu_{\text{CO}}$  в сторону низких частот по сравнению с газообразным CO до  $2100-2000 \text{ см}^{-1}$ .

При образовании комплекса атома металла с молекулой CO разрыхляющая  $5\sigma$ -орбиталь перекрывается с вакантной  $d_z^2$ -орбиталью металла с образованием донорно-акцепторной связи CO с металлом и образованием орбитали  $5\Sigma^+$ . Уменьшение электронной плотности на разрыхляющей орбитали молекулы CO приводит в этом случае к повышению порядка связи CO, и соответственно к смещению частоты валентного колебания  $\nu_{CO}$  в сторону больших частот по сравнению с газообразным состоянием. Обратный переход электронов с заполненной d-орбитали ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ) металла на вакантную разрыхляющую  $2\pi$ -орбиталь CO приводит к образованию дативной связи.

Методом фотоэлектронной спектроскопии на примере ZnO получены прямые экспериментальные данные о том, что молекулы CO связываются на поверхности при комнатной температуре с координационно ненасыщенными поверхностными катионами цинка через атом углерода, причем в образовании связей участвует  $5\sigma$ -молекулярная орбиталь монооксида углерода [10].

Таким образом, на частоту  $\nu_{CO}^{adc}$  будут оказывать влияние два процесса - образование донорно-акцепторной связи со смещением электронов к катиону с повышением частоты  $\nu_{CO}^{adc}$ , и образование дативной связи, понижающей  $\nu_{CO}^{adc}$ . Рассмотрение природы связи в комплексах  $M^{n+}CO$  позволяет заключить, что частота адсорбированного монооксида углерода ( $\nu_{CO}^{adc}$ ) должна зависеть от валентного и координационного состояний катиона, т.е. от его способности принимать и отдавать электронную плотность. Более низкая степень окисления металла, то есть большая электронная плотность на металле, приводит к увеличению  $\pi$ -компоненты связи M-C и уменьшению порядка связи C-O по отношению к нейтральной молекуле (понижение  $\nu_{CO}^{adc}$ ). Увеличение степени окисления металла, напротив, ведет к повышению вклада  $\sigma$ -компоненты связи M-C, уменьшению электронной плотности на атоме углерода и упрочению таким образом связи CO в адсорбированной молекуле по сравнению со свободным состоянием. В результате частота  $\nu_{CO}^{adc}$  повышается. Таким образом, заряд на карбониле металла или степень окисления металла сильно влияют на величину частоты  $\nu_{CO}^{adc}$  в карбонильных комплексах.

В качестве примера на рис.5.2 и 5.3 приведены спектры комплексов CO с лююисовскими кислотными центрами на поверхности  $TiO_2$  (анатаз) и NiY-цеолита. При взаимодействии CO с поверхностью диоксида титана появляются полосы с частотами выше частоты колебания связи CO в газовой фазе. Хемосорбция CO на  $TiO_2$

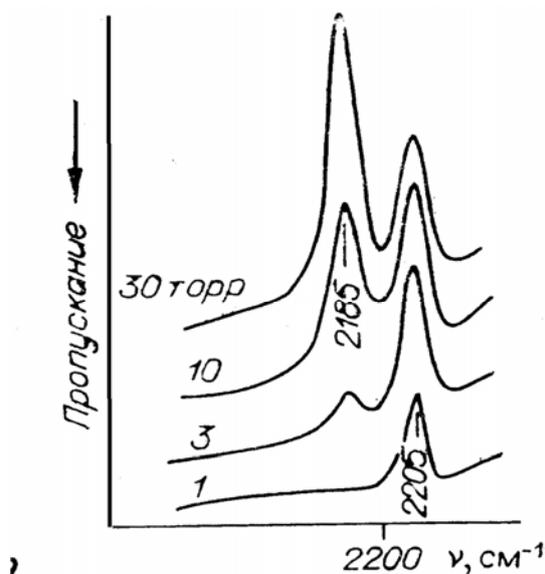


Рис.5.2 ИК-спектры CO, адсорбированного на диоксиде титана (анатаз) [2]

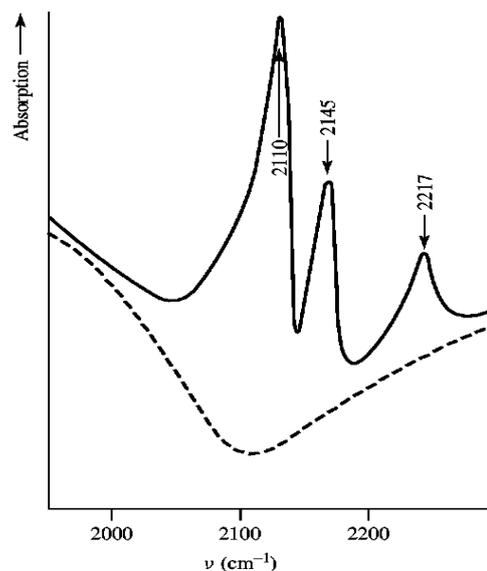


Рис.5.3 ИК-спектр CO, адсорбированного при комнатной температуре на восстановленном в  $H_2$  NiY-цеолите. Штриховая линия- фоновый спектр. [2]

полностью обратима и эти полосы полностью удаляются откачкой при комнатной температуре. Указанные полосы соответствуют донорно-акцепторным комплексам с катионами титана в высшей стадии окисления, а присутствие двух полос указывает на присутствие на поверхности одновременно двух типов льюисовских кислотных центров – катионов  $Ti^{4+}$ , отличающихся координационным окружением.

В спектре CO, адсорбированного на восстановленном в водороде NiY-цеолите (рис.5.3) присутствуют три интенсивные полосы. Эти полосы соответствуют адсорбции CO на катионах никеля в различной степени окисления. Низкочастотная полоса  $2110\text{ см}^{-1}$  характеризует  $\nu_{CO}$  в комплексе  $Ni^0CO$ . Частота этой полосы ниже частоты колебания CO в газовой фазе, следовательно этот комплекс образован с участием как донорно-акцепторного, так и дативного взаимодействия. Высокочастотная полоса  $2217\text{ см}^{-1}$  соответствует комплексам CO с катионами никеля в высшей степени окисления  $Ni^{2+}CO$ , образующимся за счет только донорно-акцепторной связи. Присутствие этой полосы указывает на то, что часть катионов  $Ni^{2+}$  остается невосстановленной даже после обработки в водороде. Положение полосы  $2145\text{ см}^{-1}$  близко к частоте колебания CO в газовой фазе и является промежуточным между  $Ni^0CO$  и  $Ni^{2+}CO$ . Эта частота соответствует промежуточной степени  $\pi$ -связывания центра адсорбции с CO и относится к комплексам CO с катионами никеля  $Ni^+CO$ .

Следует отметить, что положение максимума высокочастотных полос смещается в низкочастотную область при увеличении степени заполнения поверхности молекулами CO. Это обусловлено индуктивным влиянием адсорбированных молекул друг на друга. Поэтому при изучении новых систем рекомендуется широко варьировать заполнение поверхности — от самых малых до близких к насыщению поверхности. В последнем случае по смещению  $\nu_{OH}$  в H-комплексах с CO оказывается возможным получать полезную информацию и о брэнстедовских центрах.

### *Спектральная идентификация карбонатно-карбоксилатных соединений.*

Полосы поглощения в области  $1000 - 1700 \text{ см}^{-1}$  характеризуют колебания связей в поверхностных карбонатно-карбоксилатных соединениях. В литературе по спектральному изучению взаимодействия окиси углерода с поверхностью окислов приводятся схемы для интерпретации спектров этих поверхностных соединений, основанные на аналогии со спектрами объемных соединений [5, 11, 12].

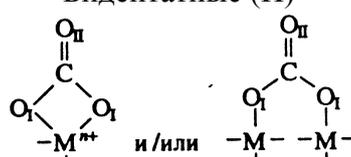
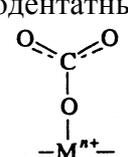
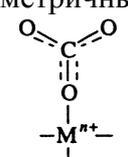
Поверхностные карбонаты отличаются по строению (табл.5.1):

Симметричный карбонат (свободный ион) (I), монодентатная форма (II), бидентатная (III). При этом симметрия комплекса понижается от  $D_{3h}$  (свободный ион) до  $C_{2v}$  (монодентатный) и  $C_s$  (бидентатный) и изменяются правила отбора [11].

**Симметричный карбонат**  $\text{CO}_3^{2-}$  имеет шесть нормальных колебаний. Вследствие вырождения в спектрах наблюдаются лишь четыре частоты. Симметричное валентное колебание  $\nu_1$  C—O (проявляется при  $1080 \text{ см}^{-1}$  в спектре комбинационного рассеяния) неактивно в ИК-спектре, а из трех других, проявляющихся в ИК-спектре, лишь одна  $\nu_3 \sim 1440 \text{ см}^{-1}$  может быть использована при идентификации свободного иона  $\text{CO}_3$  на поверхности. Остальные частоты располагаются в области ниже  $900 \text{ см}^{-1}$ .

В случае симметрии  $C_{2v}$  и  $C_s$  колебание  $\nu_1$ , запрещенное для свободного иона, становится активным в ИК-спектре, а частота дважды вырожденного колебания  $\nu_3$  расщепляется на две полосы. **Величина расщепления зависит от типа лиганда и степени ионности связи металл—кислород.** Расщепление меньше в случае монодентатного комплекса по сравнению с бидентатным. Разница между двумя компонентами дублета  $\nu(\text{C-O}_I)$  и  $\nu(\text{C-O}_{II})$  около  $100 \text{ см}^{-1}$  для монодентатного комплекса и более  $300 \text{ см}^{-1}$  для бидентатного. Другой фактор, который необходимо учитывать, вносится ковалентным характером связи M—O. Полностью ковалентная связь, такая как в диметилкарбонате, вызывает дальнейшее увеличение

Таблица 5.1. Спектральные проявления карбонатов, образующихся на поверхности различных оксидов и типы образующихся карбонатных соединений

Оксид	Спектральные проявления		Образующийся карбонатный комплекс (тип и структура)	
	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$\Delta\nu$ , $\text{см}^{-1}$		
MgO	1710	1220	Бикарбонат (IV) $\text{Mn}^+(\text{HCO}_3)_n$	
	1680 1630 1610	1280 1315 1370	360 315 240	Бидентатные (II) 
	1530	~1400	~130	Монодентатный (II) 
	1450			Симметричный (I) 
CaO	1490	1410	80	Монодентатный (II)
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1540	1410	130	Монодентатный (II)
	1620	1330	290	Бидентатный (III)
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1580	1350	230	Бидентатный (III)
	1500	1400	100	Монодентатный (II)
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1830, 1780		>500	Ковалентно связанные карбонаты типа органических
	1675, 1650	1490		Бикарбонат (I)

расщепления до  $600 \text{ см}^{-1}$  [11]. Причем основное действие ковалентности направлено на  $\nu(\text{C-O}_{\text{II}})$  связь, в то время как  $\nu(\text{C-O}_{\text{I}})$  изменяется мало. Этот фактор является, определяющим в случае карбонатов на поверхности, обуславливающим образование набора карбонатных соединений, особенно для оксидов одной природы.

В табл. 5.2 приведены границы изменения частот колебаний для каждого вида структур в области, обычно используемой для идентификации карбонатных структур, образующихся при адсорбции CO и CO<sub>2</sub>. Отметим, что различия в строении

Таблица 5.2 Корреляционная таблица для отнесения полос поглощения в спектрах поверхностных карбонатно-карбоксилатных соединений [2]

Тип соединения	Спектральные диапазоны проявления валентных колебаний СО-связей, см <sup>-1</sup>		
Карбоксилат (CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	1560-1630 (ν <sub>as</sub> COO <sup>-</sup> )	1350-1420 (ν <sub>s</sub> COO <sup>-</sup> )	
Некоординированный карбонат	1560-1630 (ν <sub>as</sub> COO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	1560-1630 (ν <sub>s</sub> COO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	не активна в ИК
Монодентатный карбонат	1530-1470 (ν <sub>as</sub> COO <sup>-</sup> )	1300-1370 (ν <sub>s</sub> COO <sup>-</sup> )	1080-1040 (ν C-O)
Бидентатный карбонат, координированный на одном катионе	1560-1630 (ν <sub>as</sub> COO <sup>-</sup> )	1560-1630 (ν <sub>as</sub> COO <sup>-</sup> )	1560-1630 (ν <sub>s</sub> COO)
Бидентатный карбонат, координированный на двух катионах	1560-1630 (ν <sub>as</sub> COO <sup>-</sup> )	1560-1630 (ν <sub>as</sub> COO <sup>-</sup> )	980-1020 (ν <sub>s</sub> COO <sup>-</sup> )

карбонатных комплексов II, III отражают, в первую очередь, различия в свойствах кислорода поверхности, с участием которого происходит их образование. В связи с этим выделение различных видов карбонатных соединений типа II, III является полезным приближением, указывающим на различие в свойствах кислорода поверхности оксидной системы. Большая величина расщепления ν(C-O<sub>I</sub>) и ν(C-O<sub>II</sub>) свидетельствует о большой ковалентности связи М—О на поверхности, с участием которой и происходит образование карбоната.

#### **Чувствительность метода.**

Поскольку в ИК-спектрах минимально фиксируемая полоса поглощения должна быть ~2% по интенсивности при пропускании 90%, что соответствует значению оптической плотности 0,0097, при хорошем пропускании образца в области ν<sub>со</sub> ИК-спектроскопическим методом можно обнаружить ~5·10<sup>-3</sup> мкмоль/г СО, адсорбированного в виде карбонилподобных соединений с участием поверхностных катионов.

Таким образом, ИК-спектроскопическое изучение адсорбции монооксида углерода на поверхности оксидных катализаторов позволяет устанавливать присутствие на поверхности координационно ненасыщенных катионов даже в том случае, если концентрация их составляет проценты от монослоя.

#### **5.2. Адсорбция пиридина.**

В качестве примера на рис. 5.4 показаны спектры пиридина, адсорбированного на поверхности цеолите HNaY и γ-оксида алюминия.

Критерием присутствия протонных центров является протонирование пиридина. При протонировании пиридина в спектре появляются полосы поглощения ионов пиридиния, в качестве признака которых выступают полосы при 1540 и 3240  $\text{см}^{-1}$  (Рис. 5.4а).

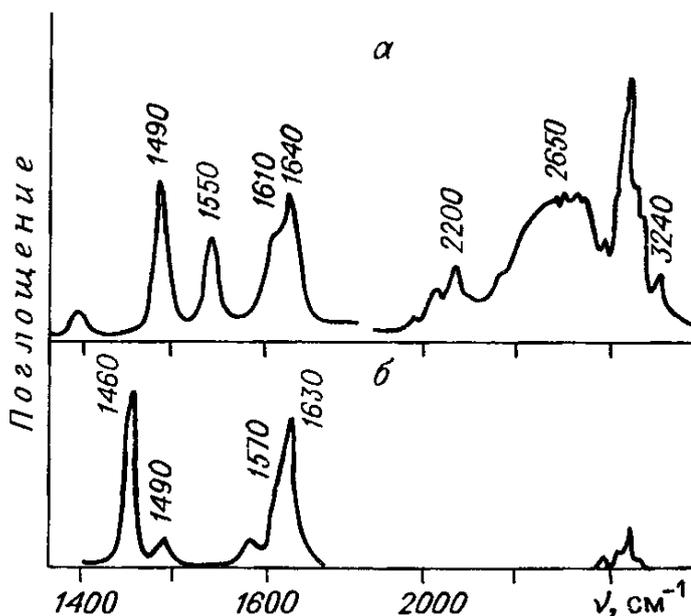


Рис 5.4. ИК-спектры пиридина, адсорбированного на цеолите HNaY (а) и на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (б). а - адсорбция при 473 К, вакуумировано в течение 2 при 473 К, спектр снят при 473 К; б - адсорбция при 423 К, вакуумировано и течение 2 ч при 573 К, спектр снят при комнатной температуре.[1]

Исследования спектров иона пиридиния в диапазоне температур 160-500 К позволили предположить, что ионы пиридиния существуют на цеолите в двух формах: одна отвечает иону, связанному с поверхностью сильной водородной связью (1610, 2200, 2650  $\text{см}^{-1}$ ), другая — иону, плоско лежащему на поверхности (1640, 3240  $\text{см}^{-1}$ ). В зависимости от температуры регистрации спектров существенно изменяется соотношение интенсивностей указанных полос [1]. Поэтому, только полоса 1540-1550  $\text{см}^{-1}$  может быть использована для надежной идентификации протонирования.

Признаком образования комплекса пиридина с льюисовскими центрами является смещение полосы  $\nu_{\text{CC(N)}}$  пиридина 1445  $\text{см}^{-1}$  в область высоких частот на 10-15  $\text{см}^{-1}$  и полосы  $\nu_{\text{CC(N)}}$  1590  $\text{см}^{-1}$  на 20 - 40  $\text{см}^{-1}$ . Другие близко расположенные полосы 1490 и 1570  $\text{см}^{-1}$  менее интенсивны и практически не меняют своего положения (рис.5.4). В присутствии протонных центров льюисовские центры можно идентифицировать только по полосе пиридина 1450-1460  $\text{см}^{-1}$ . Однако необходимо предотвращать физическую адсорбцию, для которой характерна полоса

1440 - 1445  $\text{см}^{-1}$ . С этой целью рекомендуется регистрировать спектры при температуре выше 423 К.

### 5.3. Адсорбция аммиака

ИК-спектроскопическое исследование адсорбции аммиака на окислах стало классическим методом обнаружения на поверхности бренstedовских и льюисовских кислотных центров. Критерием присутствия на поверхности бренstedовских кислотных центров является образование ионов аммония, льюисовских кислотных центров — координированного аммиака. Спектральные характеристики молекулы аммиака (или молекулы аммиака в аммиачных комплексах) существенно отличаются от спектральных характеристик иона аммония, что позволяет надежно идентифицировать по ИК-спектрам образование таких комплексов. Наибольшие различия в спектрах наблюдаются в области частот деформационных колебаний (табл. 5.3). Дополнительным преимуществом аммиака как молекулы-зонда являются сильные основные свойства и большое сродство к протону, благодаря которым аммиак позволяет устанавливать на поверхности присутствие слабых льюисовских и бренstedовских кислотных центров. Для применения аммиака существуют два ограничения: первое — аминирование поверхности, особенно интенсивное при высокой температуре, второе — невозможность исследования льюисовской кислотности на силикатных системах, так как чувствительная к координации полоса находится в области полного поглощения силикатной матрицей.

Таблица 5.3. Спектральное проявление молекул аммиака, ионов аммония и аминоккомплексов металлов [2, 13]

Соединение	$\nu_1(\nu_s)$	$\nu_2(\delta_s)$	$\nu_3(\nu_{as})$	$\nu_4(\delta_{as})$
$\text{NH}_3$ (газ)	3336	968-932	3444	1628
$\text{NH}_3$ (твердый)	3223	1060	3378	1646
$\text{NH}_3$ в аминок- комплексах	3115-3330	1170-1361	3200-3412	1550-1655
$\text{NH}_4^+$	3040 (КР)	1680 (КР)	3145	1400

Молекула аммиака - сильное основание. Причем эффективной орбиталью ее как лиганда, является орбиталь, которую занимает неподеленная электронная пара на азоте. Три стабильные N-H молекулярные орбитали имеют слишком низкую энергию, чтобы принимать участие в связи с катионом. При взаимодействии аммиака с поверхностью оксидов происходит перекрывание орбитали свободной электронной

пары с вакантными орбиталями координационно ненасыщенных катионов поверхности, т. е. аналогами поверхностных координационных соединений могут быть аминоккомплексы. При образовании координационной связи между  $\text{NH}_3$  и катионом-комплексобразователем происходят существенные изменения в характере колебаний этой молекулы.

Частоты деформационных колебаний молекул аммиака чувствительны к природе катиона, с которым связан атом азота. Частота маятникового колебания ( $\nu_{\text{NH}_3}$ ) и частота симметричного деформационного колебания ( $\delta_s$ ) наиболее чувствительны, а частота асимметричного деформационного колебания ( $\delta_{\text{as}}$ ) наименее чувствительна к природе металла, его заряду, составу и геометрии координационной сферы [14]. При образовании координационной связи силовая постоянная и частота симметричных деформационных колебаний возрастают.

О наличии на поверхности катализаторов протонных центров судят по образованию ионов аммония. Свободный ион  $\text{NH}_4^+$  имеет два ИК-активных колебания: асимметричное валентное,  $\nu_3(\nu_{\text{as}})$ ,  $3145 \text{ см}^{-1}$  и асимметричное деформационное,  $\nu_4(\delta_{\text{as}})$ ,  $1400 \text{ см}^{-1}$ , которые являются трижды вырожденными. С появлением у иона водородной связи ИК-активными становятся также  $\nu_2(\nu_s)$   $3040 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_2(\delta_s)$   $1680 \text{ см}^{-1}$ , а вырождение  $\nu_3$  и  $\nu_4$  снимается. Так, при уменьшении симметрии до  $C_{3v}$ , например за счет образования ионами аммония связи с одним электронодонорным центром, в спектре должно наблюдаться расщепление  $\nu_{\text{as}}$  и  $\delta_{\text{as}}$  на два компонента, а при снижении симметрии до  $C_{2v}$  — на три. Все девять колебаний проявляются в спектре иона симметрии  $C_1$ , когда снимается вырождение и с  $\nu_1$ . Таким образом, поглощение в области  $1700 \text{ см}^{-1}$  указывает на наличие NH- связи иона  $\text{NH}_4^+$ , в то время как вид расщепления  $\delta_{\text{as}}$  ( $\nu_4$ ) может указывать на ее тип.

Помимо данных о наличии и типе водородной связи  $\text{NH}_4^+$  ионов из ИК-спектров можно извлечь информацию и о ее силе. В качестве критерия силы водородной связи может быть использован сдвиг в высокочастотную область как максимума широкой полосы  $\delta_{\text{as}}$ , так и высокочастотной составляющей при расщеплении последней с ростом протоноакцепторной силы аниона.

Типичный спектр ионов на цеолите  $\text{HNaY}$  приведен на рис. 5.5. Спектр зарегистрирован при температуре  $100 \text{ К}$ , поскольку при комнатной температуре расщепление полосы при  $1400\text{-}1500 \text{ см}^{-1}$  обычно невелико. Полосы  $1370$ ,  $1410$ ,  $1490 \text{ см}^{-1}$  относятся к компонентам антисимметричного колебания, а  $1690$  и  $1850 \text{ см}^{-1}$  - к компонентам симметричного колебания иона аммония. Ион аммония связывается с

поверхностью двумя водородными связями, только в этом случае в спектрах можно было ожидать появления пяти указанных выше компонент.

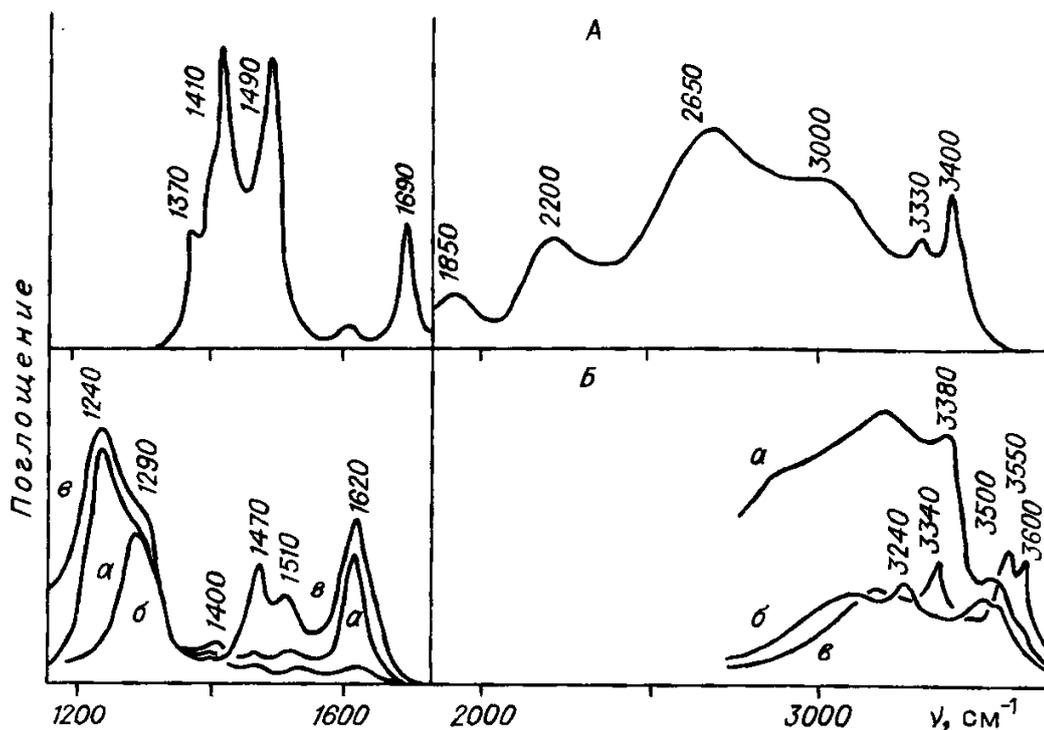


Рис. 5.5. ИК-спектры аммиака, адсорбированного на цеолите HNaY (А) и на  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Б).

А:  $T = 100 \text{ K}$ ; Б: а -  $T = 400 \text{ K}$ ,  $p = 16 \text{ Торр.}$ , б -  $T = 623 \text{ K}$ ,  $p = 1,6 \text{ Торр.}$ , в -  $T = 623 \text{ K}$ ,  $p = 12 \text{ Торр.}$  [1]

В соответствие с изложенными выше представлениями о симметрии иона аммония для одноцентровой адсорбции должно наблюдаться расщепление  $\delta_{\text{ас}}$  на две компоненты, а для двухцентровой – на три. Однако в реальных условиях для одноцентрово- и двухцентрово связанных с поверхностью ионов количество линий в спектре в указанном диапазоне три, отличие только в величине расщепления.

Появление иона аммония также характеризуется по полосам N — H валентных колебаний, однако это не всегда может быть надежным критерием.

Таким образом, **надежная идентификация ионов аммония возможна по появлению полос поглощения в области  $1400 - 1500 \text{ см}^{-1}$** ; следует также контролировать аминирование в области  $3400 - 3600 \text{ см}^{-1}$ .

Льюисовские центры идентифицируются по деформационным колебаниям  $\delta_{\text{сNH}_3}$  ( $\delta_{\text{с}}^{\text{раз}}$  при  $968 \text{ см}^{-1}$ ), смещающимся в область высоких частот на  $250-350 \text{ см}^{-1}$

#### 5.4. Адсорбция алканов.

В качестве молекул-зондов используют также низшие алканы - метан, этан и пропан. Адсорбция метана, также как и молекулы водорода, наиболее эффективно происходит при низких температурах, в то время как адсорбция этана и пропана проявляется в ИК спектрах уже при комнатных температурах.

При адсорбции молекул алканов на водородных формах цеолитов в ИК-спектрах наблюдаются четыре полосы поглощения С-Н-валентных колебаний: 2974, 2941, 2920 и 2878  $\text{см}^{-1}$ . Их примерный вид приведен на рис 1.6. В ИК-спектре газообразного этана, как известно, присутствуют лишь две полосы поглощения, отвечающие асимметричным валентным колебаниям С-Н-связи (см. Рис. 1.6,б) : 2994  $\text{см}^{-1}$  и 2954  $\text{см}^{-1}$ . Полосы симметричных колебаний этана (рис.1.6,а) (2963 и 2899  $\text{см}^{-1}$ ) проявляются лишь в спектре комбинационного рассеяния (КР) газообразного этана. При адсорбции симметрия молекулы алкана нарушается, и количество полос в спектре увеличивается. Пример спектра этана на цеолите HZSM-5 приведен на рис. 5.6. Видны все 4 полосы СН-валентных колебаний этана, сдвинутых по частоте в красную область спектра по сравнению со спектром газа. Понижение равновесного давления алкана над образцом цеолита приводит к симбатному уменьшению интенсивностей всех четырех полос поглощения и полному их исчезновению после вакуумирования при комнатной температуре. Это свидетельствует о слабой адсорбции алкана на водородных формах цеолита.

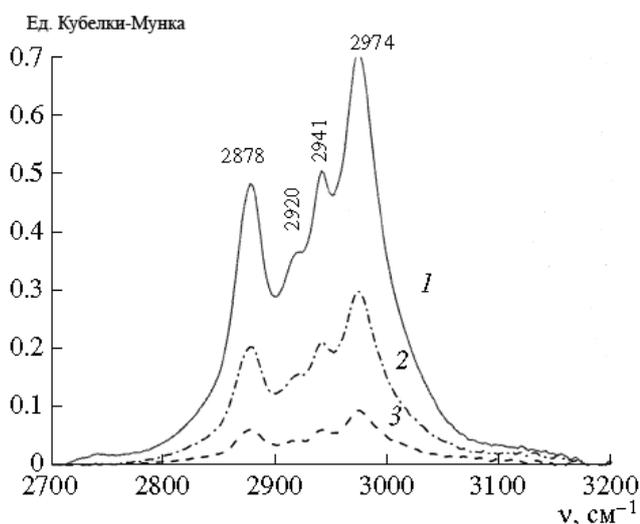


Рис. 5.6. ИК спектр диффузного отражения этана, адсорбированного на HZSM-5 при 295 К и равновесных давлениях 2,66 (1), 1 (2) и 0,36 Торр (3) [15]

При адсорбции алканов на цеолитах, содержащих катионы металлов, ИК спектр сильно зависит от природы катиона. Например, для натрия, возмущение

молекулы алкана незначительно. На рис. 5.7 приведены спектры адсорбированного этана на Na-ZSM-5, в ИК спектрах присутствуют также четыре полосы поглощения, которые практически идентичны с полосами поглощения водородных форм цеолитов: 2979, 2945, 2918 и 2863  $\text{см}^{-1}$ . В то же время в спектрах поглощения этана на магниевых формах наблюдается уже пять полос поглощения: 2992, 2953, 2894, 2845, 2791  $\text{см}^{-1}$ , а цинковых – шесть: 2992, 2968, 2951, 2892, 2816 и 2726  $\text{см}^{-1}$  [15,16]. Следует отметить, что в наибольшей степени влияние природы катиона проявляется на **интенсивности** полос поглощения. Наибольшую чувствительность к катиону обнаруживает самая низкая по частоте полоса поглощения алкана, отвечающая симметричным  $\nu(\text{CH})$ -колебаниям, и запрещенная в ИК спектре свободной молекулы. Ее интенсивность становится наибольшей из четырех (см. рис. 5.6). При этом в спектре этана на H-формах цеолитов (рис. 5.6) наиболее интенсивна полоса асимметричных колебаний, проявляющаяся при высоких частотах (2979  $\text{см}^{-1}$ ).

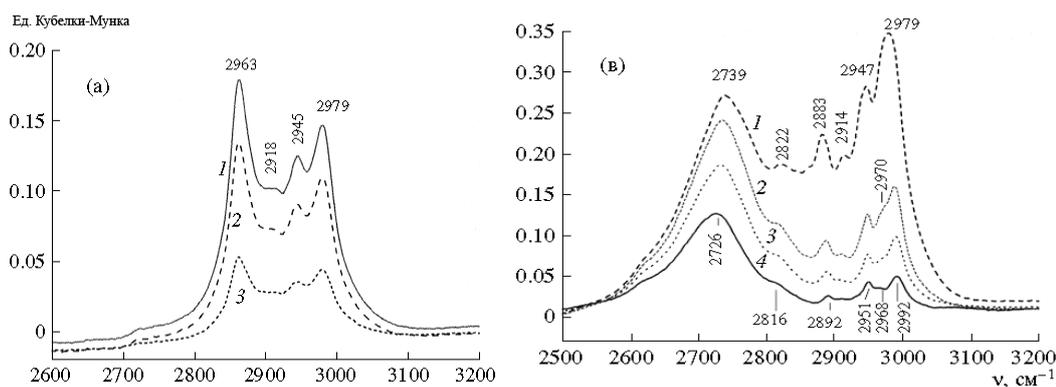


Рис. 5.6. ИК спектр диффузного отражения этана, адсорбированного на цеолитах NaZSM-5 (а) (при давлениях 0,86 (1), 0,4 (2) и 0,1 Торр) и ZnZSM-5 (б) (при давлениях 1 (1), 0,2 (2), 0,01 (3) и 0,005 (4) Торр), 295 К [15].

Важной особенностью спектров адсорбированных алканов является очень сильное, в несколько раз, увеличение интегральной интенсивности низкочастотной полосы. Это хорошо видно на рис. 5.7в, где интегральная интенсивность полосы при 2726  $\text{см}^{-1}$  этана, адсорбированного на Zn-модифицированном цеолите, оказывается гораздо выше остальных полос поглощения. Поскольку интенсивности валентных колебаний, как известно, (уравнение 1.16), пропорциональны квадрату первой производной дипольного момента по нормальной координате, то их величина напрямую связана с поляризуемостью химических связей, возникающей в результате взаимодействия с активными центрами. То есть, относительные интенсивности низкочастотных полос могут служить мерой активации СН связей, вызванной поляризацией в результате адсорбции молекулы на исследуемом катионе в цеолите. В

дальнейшем при повышенной температуре это может приводить к их гетеролитической диссоциации этих связей. Так было найдено, что сдвиги низкочастотных полос, отвечающих в газовой фазе полносимметричным  $\nu_{\text{CH}}$  колебаниям, и их относительные интенсивности увеличиваются в последовательности:



Таким образом, наблюдение за сдвигом низкочастотной полосы колебаний и изменением ее относительной интенсивности может дать информацию о природе и свойствах кислотно-основных центров цеолитов и о их влиянии на активацию CН-связи в парафинах.

**5.5. Хлороформ. Дейтерохлороформ.** Данный зонд используется для обнаружения основных центров поверхности. Для данного соединения характерна слабая основность, обусловленная атомами хлора. В образовании Н-связей хлороформ проявляет себя типичной кислотой. Его применение связано с некоторыми сложностями. Хлороформ химически нестабилен, поэтому в [17] было рекомендовано производить регистрацию спектров через 3 мин после адсорбции при комнатной температуре. Это обусловлено тем, что при адсорбции хлороформа происходят существенные изменения свойств поверхности, в частности образуется значительное количество карбонатов. В этой связи адсорбцию хлороформа рекомендуется проводить при 250 К. В таких условиях хлороформ устойчив длительное время.

Идентификация основных центров по спектрам хлороформа проводится по смещению полос  $\nu_{\text{CH}}$  в область низких частот. Как  $\text{CDCl}_3$ , так и  $\text{CHCl}_3$  дают одинаковую информацию. Для дейтерированного аналога полоса  $\nu_{\text{CD}}$  находится в более удобной спектральной области.

По мере роста основности оксида полосы  $\nu_{\text{CD}}$  и  $\nu_{\text{CH}}$  все более смещаются в область низких частот, т. е. имеются обычные признаки водородных связей.

## 5.6. Методы измерения силы кислотных и основных центров на поверхности

Точное определение понятия «сила» кислотных и основных центров на поверхности твердых кислот и оснований остается до конца не сформулированным. В понятие «сила центра» разные авторы вкладывают разный смысл, но в общем считается, что указанная сила есть некоторая величина, которая характеризует степень взаимодействия центра с молекулами (зондами и реагентами). Соответственно, вопрос состоит в том, какой величиной и как характеризовать эту степень взаимодействия.

В настоящее время применяются следующие методы измерения силы центров на поверхности.

1. Индикаторный метод, позволяющий получать правильные ряды силы центров. Однако функция кислотности  $H_0$  не может быть термодинамической мерой силы из-за неравновесности адсорбции индикаторов.
2. Спектроскопические методы, в которых сила измеряется величинами смещения полос в спектрах.
3. Адсорбционный и калориметрические методы, в которых сила характеризуется адсорбционной константой или тепловой адсорбции. В тех случаях, когда на поверхности сосуществуют разные по природе центры, характеристика силы теряет физико-химический смысл.
4. Кинетические методы, измеряющие силу центров константой скорости реакции.
5. Термодесорбционные методы, в которых сила измеряется температурой термодесорбционных максимумов или энергией активации десорбции.
6. Спектральный метод, в котором сила характеризуется энергией активации перехода протона от поверхности к молекуле реагента.

Указанные методы можно объединить в три группы:

- первая (методы 1, 2), в которой измерение силы центров производится в относительной шкале;
- вторая (метод 3), в которой силу центров характеризуют термодинамическими величинами;
- третья (методы 4-6), в которой для характеристики силы применяются кинетические параметры.

Относительные характеристики силы непригодны, если ставится задача развития теории предвидения каталитического действия. Выбор между кинетическими и термодинамическими методами сложен. Сторонники кинетических методов полагают, что если катализ — явление кинетическое, то кинетические характеристики более пригодны для предвидения действия катализаторов. При этом справедливо указывается, что при термодинамическом подходе к измерению силы остается нерешенной проблема связи кинетических и термодинамических характеристик реакций.

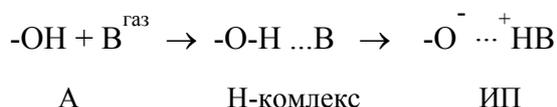
Однако в кинетических подходах есть два недостатка. Первый заключается в том, что для построения общей шкалы силы центров необходим выбор стандартной

реакции. Механизм этой реакции должен быть одинаков на всех катализаторах. Учитывая разнообразие центров на поверхности разных катализаторов, последнее условие, вероятно, не может быть реализовано на практике. Вторым недостатком - реальные измерения скоростей в равных условиях возможны в диапазоне не более чем 3 порядка, в силу чего любая стандартная реакция применима только к узкому кругу катализаторов.

При однозначном определении типа центров сравнительно несложно для характеристики их силы использовать термодинамические методы, аналогичные применяемым для растворов или газовой фазы. Однако проблема связи кинетических и термодинамических величин для однотипных процессов остается серьезным препятствием для разработки теории предвидения каталитического действия.

### 5.6.1. Методы измерения силы протонных центров на поверхности.

Способность протонодонорного центра взаимодействовать с основанием можно определить, адсорбировав на поверхность твердого тела из газовой фазы молекулы вещества, характеризующегося основными свойствами. Механизм взаимодействия молекулы газообразного основания В с протонным кислотным центром на поверхности твердого тела может быть представлен следующей схемой:

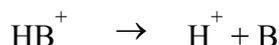


где А - исходное состояние системы, Н-комплекс - комплекс, в котором В и кислотные ОН-группы связаны между собой водородной связью, а ИП - ионная пара. В соответствии с этой схемой способность протонных центров к взаимодействию с основанием В можно оценивать, изучая реакции А → Н-комплекс (метод водородной связи) или А → ИП (метод ионных пар).

Для определения силы брэнстедовских кислот или оснований в газовой фазе наиболее корректной является величина протонного сродства РА (proton affinity). Значение РА кислот определяется энтальпией ( $\Delta H$ ) реакции:



а РА оснований - энтальпией реакции:



Экспериментально величины РА находят, изучая равновесные газофазные реакции перехода протона от кислоты к кислотному остатку или от протонированного

основания к свободному. Для характеристики взаимодействия кислых ОН-групп поверхности с газообразными молекулами В можно использовать значения  $PA$ , и задача состоит в нахождении функциональной связи между каким-либо измеряемым свойством системы, отражающим степень переноса протона и величинами  $PA_{OH}$  и  $PA_B$ , при этом  $PA_B$ , как правило известно.

Шкала  $PA$  для характеристики свойств центров на поверхности катализаторов удобна не только вследствие ее использования для измерения газофазной кислотности и основности. Современные методы квантовой химии протонную кислотность обычно оценивают величиной энергии отрыва протона от поверхности, близкой по смыслу к  $PA$ . Однако применимость шкалы протонного сродства для характеристики поверхности осложняется отсутствием методов прямых экспериментальных измерений.

Согласно определению  $PA$ , для ОН-групп может быть записано уравнение

$$PA = D_{OH} + I_H - A_e$$

где  $D_{OH}$  – энергия разрыва ОН-группы,  $I_H$  – потенциал ионизации атома водорода,  $A_e$  – сродство к протону кислотного остатка [1].

Как отмечалось выше, при взаимодействии кислот и оснований образуются как Н-комплексы, так и ионные пары. Измерение силы центров возможно в обоих случаях.

Образование Н-комплекса обычно считается промежуточным этапом реакции перехода протона от кислоты к основанию. Чтобы охарактеризовать кислоту по свойствам Н-комплексов необходимы ответы два вопроса:

- можно ли отдельно выявить влияние силы кислоты и силы основания на свойства Н-комплекса
- как свойства Н-комплекса связаны с термодинамической реакцией полного перехода протона.

Наиболее ярко водородная связь проявляется в изменении частот валентных колебаний ОН-групп. Между теплотами образования Н-комплексов и изменениями частот  $\nu_{OH}$  имеется вполне определенная связь. Поскольку измерение величин  $\Delta\nu_{OH}$  гидроксильных групп на поверхности катализаторов можно выполнить достаточно просто, то в дальнейшем будут анализироваться только спектральные характеристики Н-комплексов. Для гидроксилсодержащих кислот, основываясь на корреляциях между смещением положений максимумов полос  $\nu_{OH}$  и величинами  $PA$ , можно попытаться оценить кислотность.

**Метод водородной связи.** Установлено существование корреляции между  $PA_{OH}$  и смещением частоты колебания гидроксильных групп поверхности при образовании водородной связи ( $\Delta\nu_{OH} < 400 \text{ см}^{-1}$ , метод слабой водородной связи):

$$PA_{OH} = PA_{SiO} - (1/0.00226) \lg(\Delta\nu_{H}^B / \Delta\nu_{H(SiO)}^B) \pm 25 \text{ кДж/моль}$$

где  $PA_{SiO} = 1390 \text{ кДж/моль}$  - величина протонного сродства гидроксильных групп поверхности аэросила, выбранного как стандарт,  $\Delta\nu_{H(SiO)}^B$  - величина сдвига частоты ИК-поглощения гидроксильных групп силикагеля при образовании водородной связи с выбранным основанием В [1].

Аэросил (коллоидный диоксид кремния) удобен как стандарт потому что во-первых, он находится в том же агрегатном состоянии, что и другие твердые кислоты; во-вторых, с ОН-группами аэросила могут взаимодействовать очень слабые основания, например, простые газы, в третьих, для аэросила имерся большое число данных по Н-комплексам.

С помощью данного уравнения можно находить РА любых кислородных кислот с точностью не хуже 25 кДж/моль [1].

### 5.6.2. Методы измерения измерения силы льюисовских кислот.

Единой шкалы силы этого типа центров не существует. В случае прочных донорно-акцепторных комплексов происходят существенные изменения электронного состояния молекул доноров, сильно меняется также состояние акцепторного атома (вплоть до образования дополнительной ковалентной связи). Поэтому маловероятно, что можно выделить простые параметры, характеризующие свойства акцептора-кислоты и донора-основания, пригодные для построения единой шкалы силы.

Наиболее корректной мерой силы льюисовских центров на поверхности катализаторов является теплота адсорбции основания. Из-за присутствия на поверхности одновременно протонных и апротонных центров определение теплоты адсорбции невозможно, так как большинство зондов взаимодействует и с льюисовскими и с брэнстедовскими центрами. Задача состоит в непосредственном нахождении теплоты адсорбции зондов. Один из путей для этого - определение корреляций между теплотами и положением полос в ИК-спектрах, другой путь - прямое измерение теплоты адсорбции при ИК-спектральных измерениях. В итоге для молекул-зондов необходимо получить уравнения связи положения максимума полосы и теплоты образования комплекса, при этом достоверно относящихся к льюисовским

центрам. В этом случае при регистрации каждого спектра фактически будет измеряться сила центра в шкале теплоты адсорбции.

Использование метода ИК-спектроскопии предполагает, что существует связь между частотой полосы в ИК-спектре и прочностью комплекса на поверхности. В отдельных случаях такое допущение справедливо, однако в целом данный вопрос остается открытым. Это связано с тем, что при образовании комплексов на поверхности и в растворах происходит изменение и электронной, и геометрической структуры молекулы зонда, в силу чего изменение в частотах полос в спектре отражает интегрально и то и другое.

**Монооксид углерода.** Единая зависимость между наблюдаемыми положениями полос  $\nu_{CO}$  и теплотами адсорбции для всех типов катионов, образующих комплексы с CO, отсутствует, однако можно выделить отдельные группы катионов, для которых теплота адсорбции прямо пропорциональна  $\nu_{CO}$  [1]:

- катионы металлов переходных и непереходных элементов с высшим состоянием окисления - жесткие кислоты,
- двух- и трехвалентные катионы переходных металлов - льюисовские кислоты промежуточного характера;
- мягкие льюисовские кислоты, например катионы Cu и Ag.

Для жестких льюисовских кислот связь теплоты адсорбции и частоты  $\nu_{CO}$  может быть описана следующим корреляционным уравнением:

$$Q_{CO} = 10,5 + 0,5 (\nu_{CO} - 2143)$$

справедливым в диапазоне 2150 - 2240  $\text{см}^{-1}$  [1]. Для льюисовских кислот промежуточного характера – например, катионов Co, Mn, Ni — связь теплоты адсорбции и  $\nu_{CO}$  описывается уравнением

$$Q_{CO} = 1,7 (\nu_{CO} - 2172)$$

справедливым для диапазона 2185 - 2220  $\text{см}^{-1}$  [1].

**Пиридин.** Исследование корреляции теплоты адсорбции пиридина на льюисовских центрах оксидов циркония и алюминия и положения наблюдаемых полос в ИК-спектрах выполнено в работе [18]. В этом исследовании были определены изостерические теплоты адсорбции. По мере роста заполнения теплоты падали от 160 до 110 кДж/моль. Так, в [19] начальная теплота адсорбции пиридина составляла 140 кДж/моль. Сопоставление теплоты адсорбции пиридина и положения максимума полосы  $\nu_{CC(N)}$  ( $\nu_{CC(N)}^0 = 1590 \text{ см}^{-1}$ ) при одном и том же заполнении поверхности позволило выявить их связь. Эти зависимости описываются следующими корреляционными уравнениями [1]:

$$Q^{Al} = 6,6 (v_{CC(N)} - 1590) - 86$$

$$Q^{Zr} = 7.0 (v_{CC(N)} - 1590) - 26$$

из которых видно, что для каждого катиона частота полосы  $v_{CC(N)}$  действительно связана с теплотой образования донорно-акцепторного комплекса. Однако в общем случае, для произвольных катионов, сопоставление частот в качестве метода сравнения силы центров неприемлемо. Для зависимостей, описываемых этими уравнениями, также следует указать низкую достоверность оценок теплот адсорбции, так как стандартная ошибка в регистрации максимума полос всего в 2—3  $cm^{-1}$  приводит к погрешности в теплоте в 15—20 кДж/моль. Следовательно, по положению полос в спектрах адсорбированного пиридина количественно силу льюисовских центров охарактеризовать невозможно, качественно же, в пределах льюисовских центров, образованных одним металлом, можно выявить ряд силы центров.

**Аммиак.** Прямых данных, с помощью которых можно сопоставить положение полосы  $\delta_s$  (968 - 1300  $cm^{-1}$ ) и теплоты адсорбции аммиака, в настоящее время нет. Однако, как показано в [20], между  $\delta_s$  и  $v_{CO}$  существует линейная корреляция. Это даст основание допустить, что для аммиака может быть получена линейная связь спектроскопического параметра  $\Delta\delta_s$  (смещения полосы  $\delta_s$ ) и теплоты адсорбции.

В монографии [1] проведено изучение изостерической теплоты адсорбции аммиака на оксиде алюминия по ИК-спектрам. Для полосы  $\delta_s$  1290  $cm^{-1}$  измеренная теплота составила 200 кДж/моль, для полосы  $\delta_s$ , плавно смещающейся от 1230 до 1220  $cm^{-1}$ , она падала от 150 до 120 кДж/моль. При сопоставлении теплоты и положения  $\delta_s$  сделана оценка, что изменению положения полосы на 1  $cm^{-1}$  отвечает изменение  $Q_{NH_3}$  примерно на 1 кДж/моль.

В табл. 5.4 приведена «чувствительность» изменения спектральных параметров (величина  $\Delta v/\Delta Q$ ). Видно, что с уменьшением дипольного момента возрастает спектральная чувствительность зонда. Данные табл. 2 могут быть только ориентиром при поиске новых зондов, с помощью которых по спектрам можно определять силу льюисовских центров.

*Таблица 5.4. Сопоставление дипольных моментов молекул-зондов с «чувствительностью» характерных полос в донорно-акцепторных комплексах [1].*

Параметр	СО	Аммиак	Пиридин
Дипольный момент d	0.1	1.43	2.17
$\Delta v/\Delta Q$	2	1	0.15

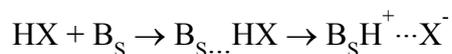
Таким образом, в настоящее время при исследованиях гетерогенных катализаторов в качестве зонда для измерения силы льюисовских центров возможно использование только одного зонда — **монооксида углерода**. Для остальных зондов силы центров определяются только из калориметрических измерений, так как спектральные методики для них неприемлемы в силу низкой точности (пиридин), отсутствия чувствительности (нитрилы), а также отсутствия установленных связей теплоты и положения линий в спектрах (аммиак).

Сопоставим общность и специфичность льюисовских и бренстедовских кислот. Обнаруживаются два типа комплексов кислот и оснований: слабые и прочные. В случае бренстедовских кислот слабыми являются Н-комплексы. Прочные донорно-акцепторные комплексы по своим свойствам схожи с ионными парами, образующимися при взаимодействии бренстедовских кислот с основаниями.

Следовательно, для изучения кислотных свойств льюисовских центров необходимо использование нескольких зондов, принадлежащих к классам жестких и мягких оснований. Силу центров предпочтительнее характеризовать теплотами взаимодействия оснований с центрами, но характеристика силы будет иметь лишь относительное значение. Для бренстедовских кислотных центров в качестве шкалы силы целесообразно использовать газофазную шкалу РА.

### 5.6.3. Определение основных свойств.

Взаимодействие кислот с основными центрами, так же как и оснований с кислотными центрами, протекает в два этапа:



По аналогии с методами определения кислотных свойств для изучения основности поверхности могут быть использованы метод Н-связи и метод ионных пар.

Наиболее подходящими зондами для исследования основных центров являются СН-кислоты, в частности,  $\text{CDCl}_3$ . Данный метод основан на способности  $\text{CDCl}_3$  к образованию Н-комплексов с основаниями.

В работе [21] было предложено находить силу центров в шкале РА, что представляется более приемлемым с теоретической точки зрения и отвечает лучшей корреляции спектральной ( $\Delta\nu_{\text{CD}}$ ) и химической (РА) характеристик.

Эта зависимость лучше описывается уравнением [1]

$$\lg (\Delta v_{\text{CD}}) = 0.0066 \text{ PA} - 4.36.$$

Это уравнение можно рекомендовать для нахождения PA основных центров поверхности катализаторов с точностью не хуже 20 кДж/моль.

Следует, однако, отметить, что оценка силы основных центров в шкале PA имеет смысл только для взаимодействий бренстедовского типа.

## ЛИТЕРАТУРА.

1. Паукштис Е.А. ИК спектроскопия в гетерогенном кислотном катализе. — Новосибирск: Наука, 1992. — 255с.
2. Давыдов А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. — Новосибирск: Наука, 1984. — 240с.
3. Davydov A. A. Molecular spectroscopy of oxide catalyst surfaces; edited by N.T. Sheppard. — Wiley, 2003.
4. Крылов О.В., Матышак В.А. Промежуточные соединения в гетерогенном катализе. — М.: Наука, 1996. — 316с.
5. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. — М.: Мир, 1966. — 514 с.
6. Киселев А. В., Лыгин В. И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. — М., Наука, 1972. — 460 с.
7. Richards P.L., Tobin R.G. // Vibration spectroscopy molecules surface / Ed. J. Yates. — 1987. —V. 1. — P. 417-463.
8. Цыганенко А.А., Филимонов В.Н. Влияние кристаллической структуры окислов на ИК-спектры поверхностных ОН-групп. — В кн.: Успехи фотоники. — Л.Изд-во ЛГУ, 1974, №4, — с.51-74.
9. Крылов О. В., Киселев В. Ф. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. — М.: Химия, 1981.
10. Sayers M. J., McClellan M. R., Gay R. R. e. a. Angle Resolved Photoemission Investigation of the Bonding Geometry of CO to ZnO (1010). // Chem. Phys. Lett., — 1980, —V. 75, —N 3, — P. 575—578.

11. Hair L. *Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry*. — New York: M. Dekker, 1967. — 315 p.
12. Киселев В. Ф., Крылов О. В. *Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков*. — М.: Наука, 1978. — 255 с.
13. Накамото К. *Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений*. — М.: Мир, 1966. — 411 с.
14. Svatos G. F., Sweeny D. M., Mizusliima S. e. a. *Infrared Absorption Spectra of Inorganic Coordination Complexes. XII. The Characteristic NH<sub>3</sub> Oefor-mation Vibrations of Solid Inorganic Complexes.*// *J. Amer. Chem. Soc*, — 1957, — V. 79, — P. 3313-3315.
15. Субботина И.Р., Казанский В.Б.// *Кинетика и катализ*, — 2008, — Т.49, — С. 147
16. Kazansky V.B., Pidko E.A. // *J. Phys. Chem. B*. — 2005. — V. 109. — P. 2103
17. Farbe L. P., Devinek J., Tremillon B. // *Catalysis Rev.*— 1982.— V. 24.— P. 59-82
18. Paukshus E. A., Soltanov R. I., Yurchenko E. N. // *React. Kinet. Catal. Lett.*— 1982 — V. 19.— P. 105—108.
19. Clark A., Holm V. C. F. // *J. Catalysis.*— 1963.— V. 2.— P. 21—31.
20. Родионова Т. А., Цыганенко А. А., Филимонов В. Н. // *Адсорбция и адсорбенты*. — 1982.— Т. 10.— С. 33-42.
21. Паукштис Е. А., Юрченко Э. Н. // *Успехи химии.*— 1983.— Т. 52.— С. 426- 454.

## 6. Исследование механизмов реакций методом ИК-спектроскопии *in situ*.

Для понимания механизма гетерогенного катализа необходимо знать последовательность элементарных стадий, через которые протекает каталитическая реакция. Для этого необходимо знать строение и реакционную способность промежуточных соединений. Промежуточным соединением (промежуточным комплексом) в данном случае называют поверхностное соединение, которое можно обнаружить физическим или химическим методом. Переходные или активированные комплексы методом ИК-спектроскопии не наблюдаются.

В гетерогенном катализе большинство стадий суммарного процесса протекает на поверхности. Концентрация реакционноспособных частиц на поверхности, рассчитанная на единицу объема реактора невелика, поэтому для определения промежуточных комплексов на поверхности необходимо применение чувствительных спектральных методов. Очень важно также временное разрешение спектральных методов. В стационарных условиях каталитической реакции прямое сопоставление концентраций каких-либо комплексов со скоростью суммарной реакции не может дать прямого ответа на вопрос, являются эти комплексы промежуточными или тупиковыми. Это можно сделать, применяя различные нестационарные условия: импульсное введение реагентов, резкое изменение их концентрации (метод отклика), изотопное замещение одного из реагентов, метод температурного скачка и т.д.

Традиционно измерения спектров проводят, прерывая каталитическую реакцию, причем часто время релаксации (время установления нового стационарного состояния) значительно превышает характеристическое время каталитической реакции. Совершенно очевидно, что для правильного определения механизма реакции необходимо применять спектральные методы *in situ*, т.е. в условиях протекания реакции, а не до и после реакции. Только в этом случае возможно установление структуры реальных промежуточных соединений и, следовательно, механизмов реакций.

В качестве примера можно привести исследования *in situ* превращений алканов на Zn и Ga –модифицированных цеолитах, позволившие зарегистрировать промежуточное формирование метал-алкильных фрагментов, гидридов металлов и других неустойчивых интермедиатов [2-7]. Для иллюстрации на рис. 6.1 приведен ИК спектр этана, адсорбированного на цеолите ZnZSM-5 при комнатной температуре, и показана его эволюция, происходящая после нагревания образца. Видно, что в области валентных колебаний СН-связи наблюдаются 5 полос колебаний, отнесение которых детально рассмотрено нами в гл. 5.5. Хорошо видна широкая интенсивная

полоса при  $2727\text{ см}^{-1}$ , отвечающая симметричным валентным колебаниям этана, координированного на катионах цинка. Ее высокая интенсивность и сильное смещение ( $\sim 150\text{ см}^{-1}$ ) в низкочастотную область относительно полос колебаний свободной молекулы этана (см. рис. 5.7) свидетельствуют, как мы уже упоминали ранее, об активации СН связей алкана катионами металлов.

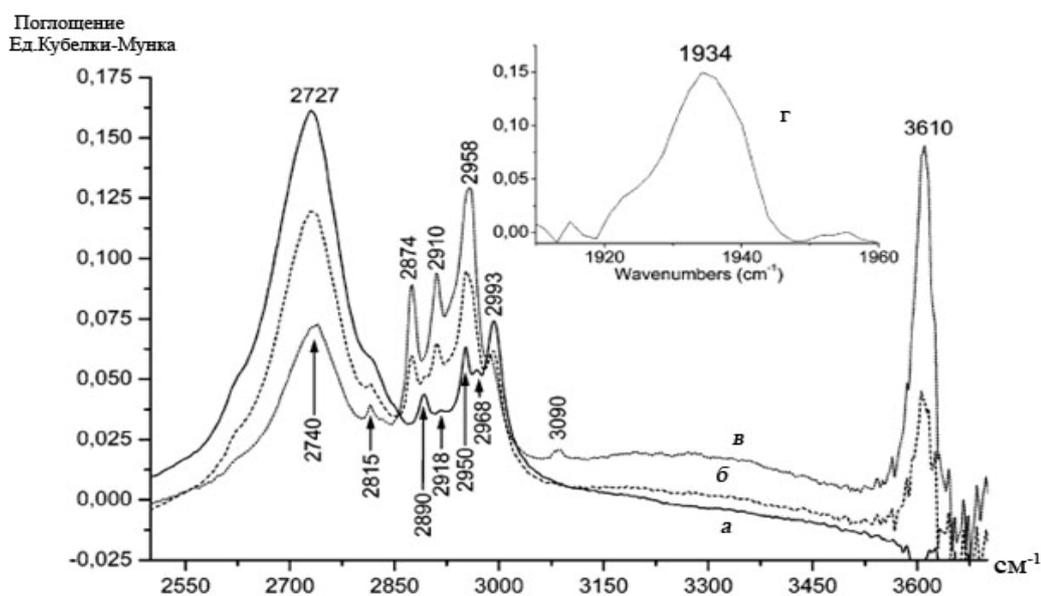
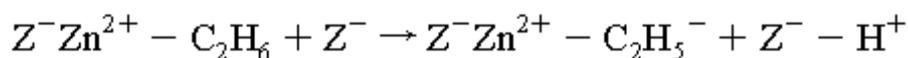
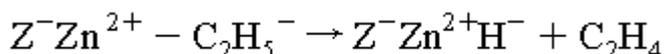


Рис.6.1 ИК спектры ДО этана, адсорбированного на ZnZSM-5 при равновесном давлении  $0,7\text{ Па}$  при  $300\text{ К}$  (а —) и после нагрева до  $423\text{ К}$  (б - - -) и  $463\text{ К}$  (в ···)[2]

При повышении температуры спектры образцов существенно меняются: уменьшаются интенсивности полос исходных адсорбированных комплексов (в том числе, полосы при  $2727\text{ см}^{-1}$ ) и появляются новые полосы поглощения, указывающие на протекание конверсии алканов на исследуемых катализаторах. Характер образующихся интермедиатов позволяет установить механизм происходящих превращений. Как видно из рис. 6.1б,в в ИК спектрах образцов после нагрева до  $423 - 463\text{ К}$ , регистрируются новые полосы поглощения ( $2874, 2910, 2958\text{ см}^{-1}$ ), отвечающие валентным колебаниям С-Н связи в цинк-этильных фрагментах. Одновременно регистрируется появление полосы ОН колебаний мостиковых гидроксильных групп цеолита при  $3610\text{ см}^{-1}$ . Полученные спектральные данные позволяют представить механизм активации алканов на цинк модифицированных цеолитах как диссоциативную адсорбцию углеводородов. Схематично ее можно представить уравнением ( $Z^-$  фрагмент структуры цеолита):



Подтверждением указанного механизма служат спектральные измерения при более высоких температурах. Так при нагревании образца до 523 К в ИК спектрах (рис. 6.1.г) появляется новая полоса с максимумом при 1934 см<sup>-1</sup>, близкая к частоте Zn-H в гидридах цинка. То есть, формирующиеся на первой стадии конверсии алкана цинк-этильные интермедиаты разлагаются при повышении температуры с образованием этилена и адсорбированных гидридов цинка:



Как уже упоминалось, исследование промежуточных соединений требует использования чувствительных спектральных методов с хорошим временным разрешением. Возможность развития таких методов появилась только с развитием фурье-спектроскопии. Фурье-спектрометры дают возможность измерить скорость суммарной реакции и сопоставить ее со скоростями образования и распада промежуточных веществ, определенными по спектральным данным. Только в случае совпадения этих скоростей можно утверждать, что обнаруженные поверхностные соединения являются промежуточными в гетерогенно-каталитической реакции. Такой метод получил название «спектрокинетического» [1].

При исследовании образцов с большим собственным поглощением для получения качественного спектра необходимо большое время накопления. Следовательно, для спектрокинетических измерений подходят только приборы, имеющие функцию быстрого сканирования (Rapid Scan) и осуществляющие в этом режиме 8-20 сканирований в секунду.

Необходимость исследования одновременно каталитических и спектральных свойств диктует ряд требований к конструкции кюветы. Прежде всего, она должна быть каталитическим реактором, т.е. обладать небольшим объемом, быть полностью обогреваемой и не иметь «мертвых зон» и холодных частей. Существенным является требование безградиентности. На рис 6.2. и 6.3. представлены конструкции подобных кювет.

Для проведения совместных каталитических и спектроскопических измерений необходимо комбинировать кювету-реактор, установленную в луче фурье-спектрометра, с каталитической установкой, позволяющей реализовывать все описанные выше нестационарные условия проведения реакции. Более подробную информацию о типах и устройстве ИК реакторов, адаптированных для спектральных

измерений в широком диапазоне температур и давлений, можно найти в обзорах и монографиях [8-11]. С их помощью реализуется возможность прямых наблюдений за превращениями реагентов в условиях протекающих реакций.

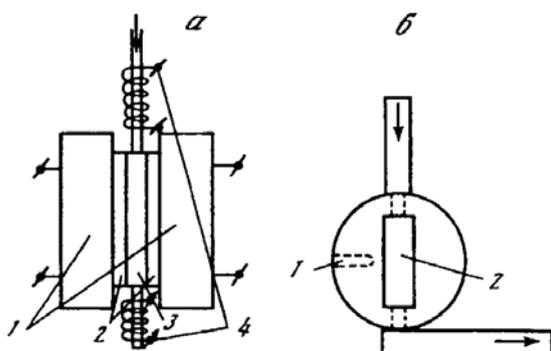


Рис. 6.2. Общая схема кюветы-реактора (а) и схема реактора (б): 1 - основной нагреватель, 2 - "окно", 3 - реактор, 4 - вспомогательный нагреватель; б: 1 - карман для термопары, 2 - отверстие для образца [1]

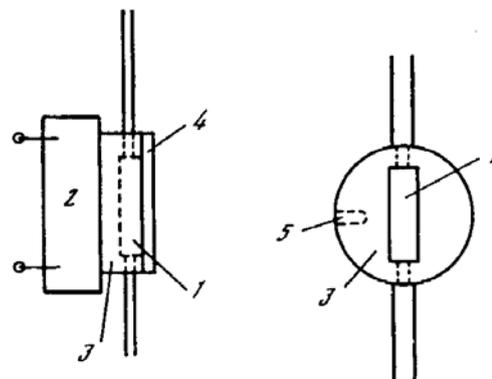


Рис. 6.3. Схема кюветы-реактора для измерений спектров диффузного отражения в условиях окислительных реакций  
1 - углубление для образца, 2 - нагреватель, 3 - кювета, 4 - "окно" из сульфида цинка, 5 - карман для термопары [1]

Такой подход для выяснения механизма сложных химических реакций развит, например, в работах [11-13]. Он основан на стабилизации и последующей идентификации активных промежуточных продуктов, не регистрируемых в гомогенных условиях вследствие их слишком малой концентрации. В этом случае спектральные наблюдения за формированием и химическими превращениями в реакционной системе осуществляют при низких температурах, начиная от температуры кипения жидкого азота (77К). Образцы для исследований получают

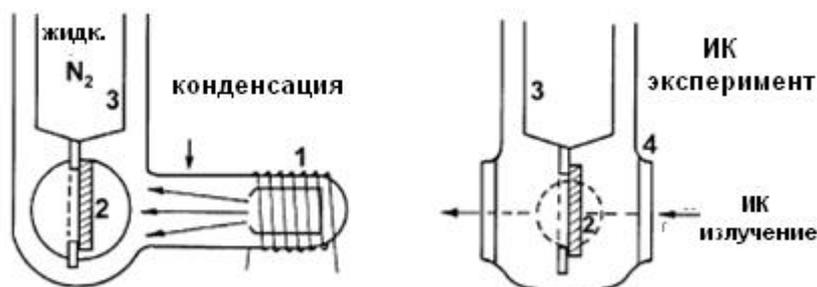


Рис. 6.4. Схема ИК реактора для низкотемпературных исследований *in situ*: 1 - отвод для получения и конденсации паров реагентов, 2, 4 - солевое окошко (KBr или NaCl), 3 - медный блок [9].

путем совместной конденсации паров реагентов и компонентов катализатора в вакууме на охлаждаемые до температуры жидкого азота поверхности. Используются специальные оптические реакторы-криостаты, позволяющие наблюдать изменения ИК спектров системы *in situ* в ходе превращений при температурах от 80 до 300К. Пример такого оптического реактора приведен на рис. 6.4. Реактор изготовлен по принципу сосуда Дьюара. Нижний конец хладопровода спаян с медным блоком, на котором закреплено оптическое солевое окошко, куда и конденсируются реагенты. В другом варианте реактора конденсация осуществляется непосредственно на полированную зеркальную поверхность медного блока, тогда при снятии ИК спектров излучение дважды проходит через пленку с образцом, претерпевая в промежутке отражение от зеркальной поверхности.

Исследования при низких температурах (80-150К), когда подвижность молекул ограничена, дают возможность стабилизировать активные промежуточные продукты, не доступные для регистрации в обычных условиях, разделить взаимодействия на отдельные стадии и проследить последовательность превращений различных ассоциатов. Для примера рассмотрим использование такого подхода для выяснения механизма активации алканов под действием известного кислотного катализатора - хлорида алюминия [12,13].

В ходе спектральных измерений *in situ* в диапазоне температур 80-275К выяснилось, что под действием хлорида алюминия низкотемпературная конверсия алканов протекает уже при температурах 170-220К и в зависимости от промотора развивается по двум различным механизмам. В присутствии алкилгалогенидов наиболее вероятно участие карбокатионов в качестве промежуточных частиц. ИК спектры третичного ( $t\text{-Bu}^+$ ) и вторичного ( $s\text{-Bu}^+$ ) бутильных катионов, стабилизированных хлоралюминатным анионом  $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$ , приведены для иллюстрации на рис. 6.5 и 6.6. Вторичные карбениевые ионы менее устойчивы, чем третичные и регистрируются только в ограниченном диапазоне температур (130-180К), в то время как третичные бутилкатионы  $t\text{-Bu}^+$  образуются в присутствии хлорида алюминия при 80-275К и регистрируются даже в матрицах углеводородов (рис.6.5с). Из рис. 6.6. видно, что спектры ионных комплексов  $s\text{-}t\text{-Bu}^+[\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-]$  в низкочастотной области ( $\sim 600\text{ см}^{-1}$ ), где проявляются колебания связи  $\text{Al}-\text{Cl}$  в анионе, практически совпадают, спектры же органических катионов  $s\text{-Bu}^+$  и  $t\text{-Bu}^+$  различны.

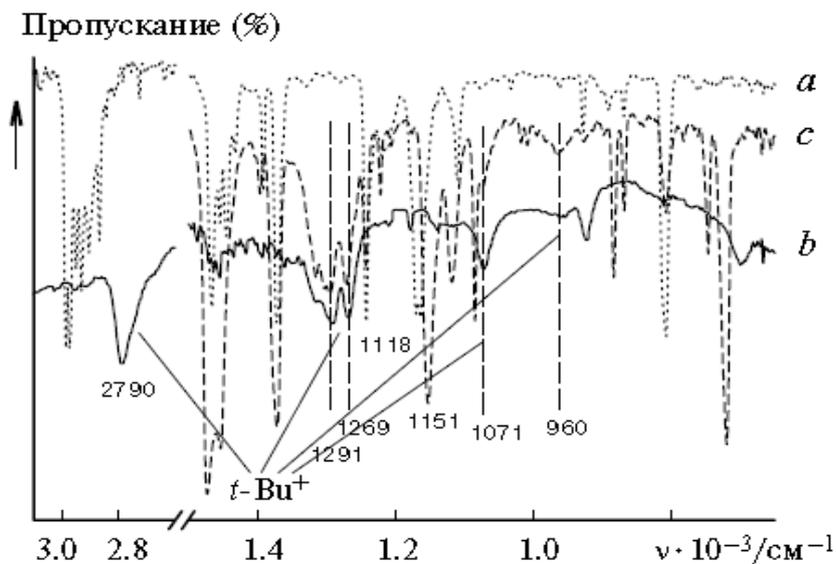


Рис. 6.5. ИК спектры 2-метил-2-хлорпропана (а) и его со-конденсатов с хлоридом алюминия (b,c) в матрице октана (с) [12]

Другая картина наблюдается при введении в качестве промоторов к хлориду алюминия галогенидов переходных металлов (Co, Ni). Здесь даже при взаимодействии с алкилгалогенидами карбокатионы не формируются. На рис. 6.7.1 приведен ИК-спектр ионного комплекса  $s\text{-Bu}^+[\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-]$  и спектр тройного соконденсата  $s\text{-BuCl-CoCl}_2\text{-AlCl}_3$  (соотношение реагентов  $\sim 1:1:1$ ), снятый после разогрева системы до 150К (рис. 6.7.2).

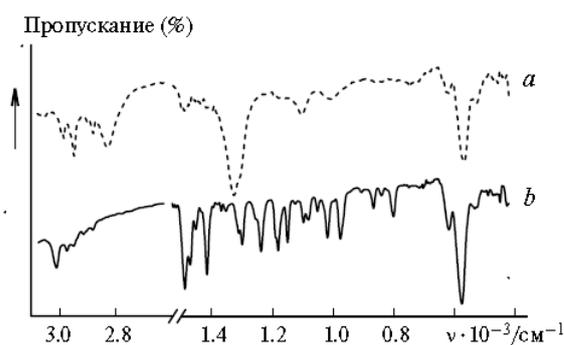


Рис. 6.6. ИК спектры ионных комплексов  $t\text{-Bu}^+[\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-]$  (а) и  $s\text{-Bu}^+[\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-]$  (b), образующихся в соконденсатах  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  с 2-метил-2-хлорпропаном и 2-хлорбутаном, 150К [12]

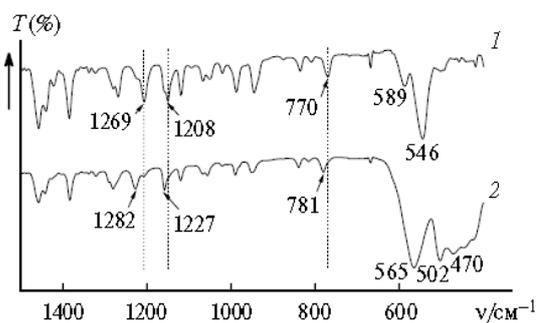
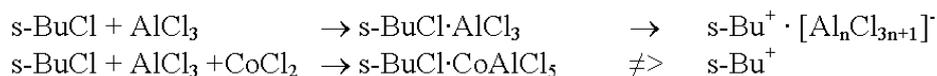


Рис. 6.7. ИК спектры ионного комплекса  $s\text{-Bu}^+[\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-]$  и тройных систем состава  $s\text{-BuCl-CoAlCl}_5$  при 150К. Вертикальными линиями показаны частоты ионного комплекса, отсутствующие в тройном соконденсате [13]

Из рис. 6.7. видно, что в спектре тройного соконденсата не содержится полос, характерных для  $s\text{-Bu}^+$ . Здесь формируется только тройной молекулярный комплекс  $s\text{-BuCl}\cdot\text{CoAlCl}_5$ , не претерпевающий ионизации при повышении температуры вплоть до 240 К:



Таким образом, взаимодействия, происходящие в двух каталитических системах, и механизм катализа кардинально различаются. Ключевую роль при конверсии алканов под действием системы  $\text{CoCl}_2\text{-AlCl}_3$  играют уже не карбокатионы, а алкилбиметаллические комплексы [13].

Для детального понимания механизмов реакций и регистрации интермедиатов спектральные измерения проводят, варьируя в широком интервале не только температуру, но также и давление. При этом используются современные Фурье спектрометры, позволяющие снимать ИК спектры каждые 10 сек. На рис. 6.8. показана последовательность ИК спектров, полученных при полимеризации этилена на хром содержащих катализаторах  $\text{Cr(II)/SiO}_2$ . В течение эксперимента со временем меняются одновременно температура и давление.

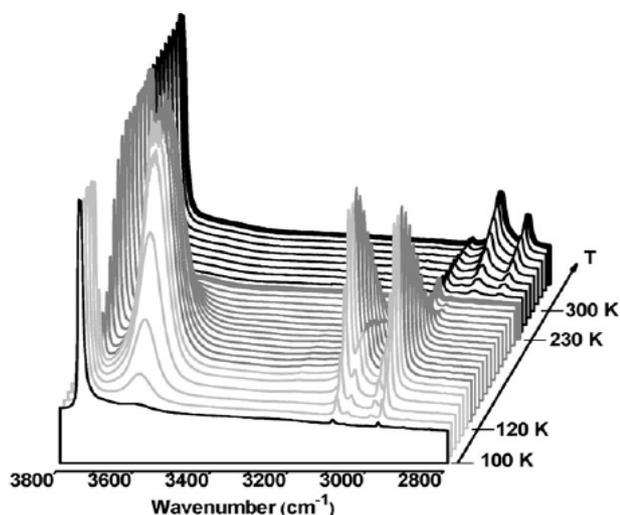


Рис. 6.8. Разрешенные по температуре, времени и давлению ИК спектры, снятые при полимеризации этилена на  $\text{Cr(II)/SiO}_2$  в диапазоне температур 100-300К в области ОН и СН валентных колебаний. Светло-серые спектры соответствуют процессам адсорбции этилена на каталитических центрах, черные линии отвечают реакции полимеризации - появлению новых полос СН-колебаний в продуктах реакции, время реакции ~10 мин [14].

Другие примеры исследований механизмов химических и каталитических реакций с помощью ИК спектроскопии in situ можно найти, например, в обзорах [7-11,14].

Следует отметить, что изучение механизмов реакции спектральными методами *in situ*, необходимо, как правило, сочетать с квантово-механическими расчетами колебательных спектров молекул, предполагаемых в качестве интермедиатов. Сопоставление экспериментальных и рассчитанных ИК спектров позволяет сделать обоснованный вывод о составе и строении наблюдаемых комплексов или промежуточных продуктов. Анализ спектральных данных с помощью расчетных методов претерпевает в последнее время существенный прогресс в связи с тем, что достаточно доступными стали результаты квантово-механических расчетов - неэмпирических *ab initio* и с применением теории функционала плотности (DFT). Используемые в рамках DFT функционалы достаточно хорошо воспроизводят особенности геометрии не только молекул в газовой фазе, но и поверхностных комплексов. Примеры успешного сочетания расчетных и экспериментальных данных для анализа реакционной системы можно найти в большинстве рассмотренных выше работ. Для более детального ознакомления с основными методами и подходами квантовой химии к расчету колебательных спектров следует обратиться к специальной литературе, например, к монографиям [15-17]. При этом квантово-химические расчеты должны проводиться в прямом контакте с направленным экспериментом с применением спектральных и кинетических методов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Крылов О.В., Матышак В.А. Промежуточные соединения в гетерогенном катализе. — М.: Наука, 1996. — 316с.
2. Kazansky V.B., Pidko E.A. // *J. Phys. Chem. B.* — 2005. — V. 109. — P. 2103.
3. Kazansky V.B., Serykh A.I., Pidko E.A.// *J. Catal.* — 2004, — V.225, — P. 369.
4. Kolyagin Y.G, Ordonsky V.V., Khimyak Y.Z., Rebrov A.I., Fajula F., Ivanova I.I. // *J. Catal.* , — 2006, — V. 238, — P. 122.
5. Ivanova I. I., Kolyagin Y. G., Ordonsky V. V., Asachenko E. V., Pasyukova E. M., Pirogov Y. A. // *J. Molec. Cat. A*, — 2009, — V. 305, — P. 47.
6. Kazansky. V.B., Subbotina I.R., van Santen R.A. Hensen E.J.M. // *J. Catal.*, — V. 233, — P. 351.
7. Паукштис Е.А. ИК спектроскопия в гетерогенном кислотном катализе. — Новосибирск: Наука, 1992. — 255с.

8. Lamberti C., Groppo E., Spoto G., Bordiga S., Zecchina A. // *Adv. Catalysis*. — 2007, — V. 51, P.
9. Ryczkowski J. *Catalysis Today*, — 2001, — V. 68, — P. 263.
10. Криохимия / под ред. Москович М., Озин Г. — М.: Мир, 1979, — 595 с.
11. Сергеев Г.Б., Батюк В.А. Криохимия. — М.: Химия, 1978, — 295 с.
12. Шилина М.И., Р.В.Бахарев, Петухова А. Смирнов В.В. // *Известия АН, Сер. химическая*, — 2005, — С. 147.
13. Шилина М.И., Смирнов В.В., Бахарев Р.В., // *Известия АН, Сер. химическая*, — 2010, — С. 1097.
14. Lamberti C., Zecchina A., Groppo E., Bordiga S. // *Chem. Soc. Rev.*, — 2010, — V. 39, — P. 4951.
15. Пентин Ю.А., Курамшина Г.М. Основы молекулярной спектроскопии. — М.: БИНОМ. ЛЗ, 2008. — 398с.
16. Грибов Л. А., Баранов В. И., Новосадов Б. К. Методы расчета электронно-колебательных спектров многоатомных молекул. — М.: Наука, 1984.
17. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. — Ростов на Дону: «Феникс», 1997, — 560 с.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод ИК-спектроскопии может быть эффективно использован для изучения свойств поверхности дисперсных окисных систем. Основным преимуществом метода является возможность получения информации практически обо всех возможных состояниях, присутствующих на поверхности: поверхностных гидроксильных группах, кислороде и координационно ненасыщенных катионах. В спектрах надежно идентифицируется неоднородность каждого из типов центров, обусловленная полидисперсностью окислов и связанным с этим выходом различных граней кристаллической решетки, а также возможной дефектностью образцов.

В ИК-спектрах окислов наблюдаются колебания, которые принадлежат поверхностным группировкам «металл — кислород» и проявляются в области частот выше частот собственного поглощения кристаллов, обладающих различной прочностью связей М—О и различной реакционной способностью. Метод является практически уникальным и при описании поверхностного гидроксильно-гидратного покрова, возникающего при контакте с водой поверхности твердого тела.

Изучение спектров поверхностных колебаний как собственной М—О связи, так и примесной (ОН-колебания) природы и сопоставление их с данными о кристаллохимическом строении окислов и их поверхности дают важную информацию о координационной и лигандной неоднородности оксидов. ИК-спектроскопия обладает большими возможностями в получении информации о поверхности поликристаллов среди других физических методов.

Необходимо отметить, что в отношении сопоставления химических свойств отдельных типов центров поверхности, и особенно для различных систем, еще имеется значительное количество нерешенных проблем. В первую очередь эти проблемы связаны с *выбором молекул, специфически взаимодействующих с определенными типами центров и вносящих при этом слабое возмущение в систему*, т. е. чрезвычайно важен корректный выбор молекулы-зонда на тот или иной тип центров. Как уже было отмечено, необходимыми признаками для молекулы-зонда должны быть:

- 1) специфичность ее взаимодействия только с зондируемым центром поверхности;
- 2) достаточная чувствительность спектрального параметра к изменениям в электронном строении центра адсорбции;
- 3) отсутствие модифицирования поверхности за счет протекания побочных реакций.

Необходим подбор зондов, позволяющих дифференцировать не только типы центров, но и различия в **энергетическом состоянии и реакционной способности центров одной природы.**

В данном пособии мы рассмотрели только общие задачи исследования и представили наиболее популярные молекулы-зонды. Список применяемых в спектроскопических исследованиях зондов гораздо шире. Каждый объект исследования, каждая оксидная система имеет свои особенности, определяющие предпочтения в выборе зондов. Для более подробного ознакомления с методом ИК-спектроскопии молекул-зондов мы рекомендуем Вам ознакомиться с монографиями:

1. Крылов О.В., Матышак В.А. Промежуточные соединения в гетерогенном катализе. — М.: Наука, 1996. — 316с.
2. Давыдов А. А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. — Новосибирск: Наука, 1984. — 240 с.
3. Davydov A. A. Molecular spectroscopy of oxide catalyst surfaces; edited by N.T. Sheppard. — Wiley, 2003. — 684 p.
4. Паукштис Е.А. ИК спектроскопия в гетерогенном кислотном-основном катализе. — Новосибирск: Наука, 1992. — 255 с.

Также будет полезен материал, изложенный в монографиях:

5. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. — М.: Мир, 1966. — 514 с.
6. Киселев А. В., Лыгин В. И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ.— М., Наука, 1972.— 460 с.