

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения
Российской академии наук**

**ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ
В АДсорбЦИИ И КАТАЛИЗЕ**
часть 2

*Спектроскопия в УФ и Видимом диапазонах.
Новые методики колебательной спектроскопии
для изучения поверхности*

Под редакцией Е.А. ПАУКШТИСА

ISBN 978-5-9902557-4-6



**Новосибирск
2012 г.**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения
Российской академии наук

Оптическая спектроскопия в адсорбции и катализе Часть 2

*Спектроскопия в УФ и Видимом диапазонах.
Новые методики колебательной спектроскопии
для изучения поверхности*

Под редакцией Е.А. Паукштиса

Новосибирск, 2012

УДК 544.174.3

ББК 22.34

Научно-образовательное пособие «Оптическая спектроскопия в адсорбции и катализе. Часть 2. Спектроскопия в УФ и Видимом диапазонах. Новые методики колебательной спектроскопии для изучения поверхности» (под редакцией д.х.н., проф. Е.А. Паукштиса) подготовлено в рамках реализации Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 гг., Государственный контракт № П253 «Создание новых высокоэффективных бифункциональных гетерогенных каталитических систем получения водорода, ацетатов и разветвленных углеводов».

Аннотация. Пособие предназначено для студентов, аспирантов и молодых ученых, специализирующихся в области гетерогенного и гомогенного катализа. Оно знакомит с основными особенностями применения методов оптической спектроскопии для изучения твердых катализаторов. В дополнении к первой части, опубликованной в 2010 году, рассмотрены методы спектроскопии комбинационного рассеяния, УФ-Вид спектроскопии для изучения растворов и твердых веществ. Дополнительно излагаются методы изучения поверхности катализаторов, основанные на новейших методических приемах.

99 стр., 5 ил., 32 библиогр.

Авторы: Паукштис Е.А., Ларина Т.В., Глазнева Т.С., Шалыгин А.С.

Рецензент: д.х.н. Чесноков В.В.

ISBN 978-5-9902557-4-6

ISBN 978-5-9902557-2-2 (ч. 1)

© Паукштис Е.А., 2012

© Институт катализа им. Г.К. Борескова, 2012

Содержание

Введение.....	5
1. Спектроскопия комбинационного рассеяния	7
1.1. Природа спектров КР.....	7
1.2. Методы регистрации спектров комбинационного рассеяния.....	12
1.3. Примеры практического использования метода КР.....	14
2. Спектры поглощения в ультрафиолетовом и видимом диапазоне (УФ-Вид спектроскопия)	17
2.1. Природа УФ-Вид спектров (общие положения).....	17
2.2. Устройство и принципы работы спектрометров в УФ и видимой области спектра	19
2.3. Природа УФ-Вид спектров переходных элементов	22
2.4. Примеры исследования катализаторов методом УФ-Вид спектроскопии	39
2.5. Спектры органических соединений	44
2.6. Спектроскопия металлов (Плазмонный резонанс).....	48
2.7. Примеры использования УФ-Вид спектроскопии для охарактеризования металлических катализаторов	52
2.8. Количественные измерения в УФ-Вид спектроскопии	58
2.8.1. Закон Бугера-Ламберта-Бера	58
2.8.2. Физические основы, определяющие вероятность поглощения квантов света молекулами вещества.....	59
2.8.3. Практические методы измерения концентрации вещества в гомогенных средах из данных УФ-вид спектроскопии	61
2.8.4. Особенности методики диффузного отражения	66
2.8.5. Отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бера	70
3. Флюориметрия	74
4. Применение методов оптической спектроскопии в химическом анализе	77
4.1. Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС).....	77
4.2. Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС)(ICP).....	80
5. Применение специальных методов оптической спектроскопии при изучении поверхности катализаторов.....	82
5.1. ИК-спектроскопия отражения-поглощения	82
5.2. Спектроскопия поглощения усиленного на поверхности инфракрасного излучения	83

5.3. Спектроскопия характеристических потерь энергии электронами	84
5.4. Спектроскопия генерации суммарных частот	87
5.5. Спектроскопия неупругого туннелирования электронов	88
5.6. Спектроскопия неупругого рассеяния нейтронов	89
5.7. ИК-спектроскопическая эллипсометрия	90
5.8. Спектроскопия поверхностных электромагнитных волн	91
5.9. ИК-спектроскопия с разрешением по времени.....	93
5.10. Двумерная ИК-спектроскопия.....	96
Заключение.....	98

Введение

В первой части данного методического пособия было рассмотрено применение в катализе метода колебательной спектроскопии. Выделение этого метода в отдельный раздел обусловлено тем, что в литературе доля работ, где описано применение метода ИКС, особенно в Фурье варианте, является очень большой и практически такая же, как применение РФА. То есть до 50% работ включают метод ИКС. Среди других оптических методов нет ни одного, который так интенсивно применяется. Причины такого неравномерного использования методов оптической спектроскопии разнообразны. Одни методы оказываются дорогими, но не позволяют получить исключительную информацию для установления структуры центров или форм адсорбированных молекул. Примером такого метода является спектроскопия комбинационного рассеяния, или Рамановская спектроскопия. Другие методы не являются дорогими, но с их помощью можно решать только отдельные частные вопросы. К этому методу можно отнести УФ-Вид спектроскопию. Этот метод исключительно хорош только для исследования катализаторов, содержащих переходные элементы. Но он не дает однозначной информации о формах адсорбции органических веществ на поверхности. Метод флуоресценции мало распространен из-за сложности интерпретации получаемой спектральной информации.

В пособие также включен раздел, касающийся специальных методик измерения колебательных спектров на поверхности катализаторов. Эти специальные методики позволяют получать информацию даже о свойствах адсорбированных молекул на поверхности монокристаллов. Однако, эти методики, в настоящее время, не получили широкого распространения, поскольку требуют особо дорогого и капризного оборудования, и нуждаются в высококвалифицированном персонале. В Институте катализа эти методы также не присутствуют, однако для понимания материала, представляемого в статьях, особенно в статьях самого высокого уровня, студенты, аспиранты и молодые ученые должны ознакомиться с их основами.

Дополнительной целью издания этого пособия является попытка показать слабые стороны всех методов с точки зрения их практического использования, поскольку, ориентируясь на литературные данные, начинающий исследователь не всегда видит подводные камни применения конкретного метода. Обычно, трудности использования того или иного метода, после получения положительного результата остаются вне внимания авторов статей.

Мы надеемся, что часть материала, изложенного в пособии, будет полезна и для опытных сотрудников, работающих в области гетерогенного катализа, при поиске подходящих методов исследования при переходе к новым поисковым задачам, а также при подборе методов охарактеризования при разработке методов синтеза промышленных катализаторов и контроля свойств различных партий катализаторов.

Отдельные разделы пособия написаны разными авторами, поэтому стиль разделов и форма изложения по ходу текста пособия несколько различаются. Думаем, что это не будет слишком сильно мешать восприятию представленного материала.

1. Спектроскопия комбинационного рассеяния

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (в иностранной литературе обозначается термином «рамановская» спектроскопия) – раздел оптической спектроскопии, изучающий взаимодействие монохроматического излучения с веществом, сопровождающееся изменением энергии рассеянного излучения по сравнению с энергией падающего на объект (возбуждающего) излучения. Комбинационное рассеяние (КР) обусловлено неупругими столкновениями фотонов с молекулами (или ионами), в ходе которых они обмениваются энергией.

Комбинационное рассеяние света (КРС) – рассеяние в газах, жидкостях и кристаллах, сопровождающееся заметным изменением частоты. В отличие от рэлеевского рассеяния света, при КРС в спектре рассеянного излучения наблюдаются спектральные линии, отсутствующие в линейчатом спектре первичного (возбуждающего) света. Число и расположение появляющихся линий (называемых комбинационными линиями или спутниками) определяется молекулярным строением вещества. Явление КРС было теоретически предсказано А. Смекаловым в 1923 г., а экспериментально открыто Г. С. Ландсбергом и Л. И. Мандельштамом в 1928 г. при исследовании рассеяния света в кристаллах и одновременно Ч. В. Раманом и К. С. Кришнаном при исследовании рассеяния света в жидкостях [1].

Мандельштам и Ландсберг пришли к своему открытию в поисках смещения частоты рассеянного света под влиянием модуляции падающей на вещество световой волны собственными частотами колебаний кристаллической решётки [2]. Ч. В. Раман исходил из поиска оптического аналога явления Комптона. В зарубежной литературе комбинационное рассеяние света обычно называют эффектом Рамана.

Спектроскопия комбинационного рассеяния широко используется в разных областях науки и техники как аналитический метод. Спектры комбинационного рассеяния позволяют судить о структуре и фазовом составе объекта, не повреждая исследуемый образец [3].

1.1. Природа спектров КР

При прохождении света через вещество рассеяние света происходит на неоднородностях среды. Рассеяние становится существенным, когда эти неоднородности по своим размерам приближаются к длине волны падающего света. Одним из видов неоднородностей в чистом веществе могут быть флуктуации плотности, возникающие

вследствие теплового движения молекул. Рассеяние, происходящее на флуктуациях плотности, называется молекулярным или рэлеевским. Рэлеевское рассеяние происходит без изменения частоты рассеянного света (по сравнению с падающим). Сущность же комбинационного рассеяния состоит в появлении в спектре рассеянного света новых линий с частотами, являющимися комбинациями частот падающего излучения и собственных частот молекулы (колебательных и вращательных).

Современная квантово-механическая теория комбинационного рассеяния позволяет объяснить основные экспериментальные факты. Вместе с тем, наиболее общие закономерности могут быть получены на основе использования классической электродинамики, привлекая квантовые представления лишь в тех случаях, когда без них невозможно обойтись. Будем рассматривать взаимодействие фотонов с молекулами (и сами фотоны), используя классическую электродинамику, а состояния атомов описывать с помощью квантово-механических представлений.

При прохождении электромагнитной волны в веществе индуцируется дипольный момент за счет смещения электронов в поле волны от положения равновесия. Соответственно у каждой частицы появляется дипольный момент:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (1)$$

где α – поляризуемость частицы.

Переменное электромагнитное поле световой волны приводит к вынужденным колебаниям диполей \vec{P} с частотой падающего излучения ω_0 , т.е. частицы среды превращаются в колеблющиеся элементарные диполи. Эти диполи испускают вторичные электромагнитные волны той же частоты ω_0 , обуславливающие при оптических неоднородностях (например, из-за флуктуаций плотности молекул) рассеяние света. Именно этот процесс, происходящий без изменения частоты рассеянного света, и называется рэлеевским рассеянием.

Будем считать, что интенсивность падающего света мала, и поэтому будем рассматривать только линейные по интенсивности процессы. Необходимо также отметить, что в общем случае молекулы могут обладать анизотропией. В этом случае индуцированный дипольный момент \vec{P} не будет совпадать по направлению с вектором напряжённости электромагнитного поля световой волны \vec{E} . Поэтому, вообще говоря, поляризуемость является тензорной величиной $\alpha = \alpha_{ik}$. Но в дальнейших рассуждениях для простоты будем полагать α скалярной величиной.

Комбинационное рассеяние света возникает вследствие того, что движение электронов в молекуле связано с колебаниями ядер. Взаимное расположение ядер определяет поле, в котором находится электронное облако. Способность электронного облака деформироваться под действием электрического поля электромагнитной волны зависит от конфигурации ядер в данный момент и в случае внутримолекулярных колебаний изменяется с их частотой. И, наоборот, при деформации электронного облака могут возникнуть колебания ядерного остова молекулы.

Сам процесс комбинационного рассеяния можно представить себе как «реакцию» взаимодействия фотона с молекулой: $\gamma + A \rightarrow \gamma' + A'$ (1) в которой внутренняя энергия молекулы A увеличивается ($E_A \rightarrow E_{A'} = E_A + \Delta E$), а энергия фотона, соответственно, уменьшается $\hbar\omega \rightarrow \hbar\omega' + \Delta E$. Возможен также процесс $\gamma + A' \rightarrow \gamma + A$ (2) в котором молекула, находившаяся в возбужденном состоянии, переходит в состояние с меньшей энергией, а энергия фотона растет: $\hbar\omega + E' = \hbar\omega' + E$. Т. е. в спектре рассеянного света, кроме частоты основного излучения, появляются новые компоненты. Эти новые частоты в спектре рассеяния (которые зависят от строения молекулы) и называются спектром комбинационного рассеяния. Процесс, соответствующий «реакции» (1), дает линии «стоксова» рассеяния, а соответствующий «реакции» (2) – «антистоксова» рассеяния.

Иначе говоря, комбинационное рассеяние света является процессом неупругого рассеяния фотонов, при этом происходит изменение внутреннего состояния молекулы. Молекула переходит из одного энергетического состояния E (описываемого квантовыми числами n, v, j – электронным, колебательным и вращательным соответственно) в другое E' . В стандартной постановке эксперимента по наблюдению КРС исследуемое вещество облучается частотой, на которой данное вещество не поглощает, т.е. квант света недостаточно велик, чтобы перевести молекулу в возбужденное электронное состояние. Однако взаимодействие такого кванта приводит к возмущению электронной оболочки молекулы, которая перестраивается, приводя к изменению колебательного состояния ядерного скелета. При этом молекула переходит в новое колебательное состояние v' , расположенное выше (например, из $v = 0$ в $v' = 1$) или ниже исходного v (например, из $v = 1$ в $v' = 0$) [4].

Возникновение дополнительных линий в спектре рассеяния может быть объяснено исходя из представлений классической электродинамики. Рассмотрим световую волну как электромагнитное поле напряженности \mathbf{E} с частотой колебаний ω_0 :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\omega_0 t) \quad (2)$$

где E_0 – амплитуда, а t – время. Для двухатомной молекулы, помещенной в это поле, индуцированный дипольный момент \vec{P} записывается как

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}_0 \cos(2\pi\omega_0 t) \quad (3)$$

В общем случае поляризуемость α зависит от частоты поля, поэтому для статического поля и электромагнитного излучения она будет различной. Если диполь излучает по классическим законам и исходное излучение поляризовано, то и рассеяние тоже может быть поляризовано, поскольку частицы изотропны и направления \vec{P} и \vec{E} совпадают. Это есть рэлеевское рассеяние, его интенсивность пропорциональна среднеквадратичному значению \vec{P} .

Если молекула колеблется с частотой ω_1 , то смещение ядер q можно записать так

$$q = q_0 \cos(2\pi\omega_1 t) \quad (4)$$

где q_0 – колебательная амплитуда. При малых колебаниях α линейно зависит от q , это означает, что, разложение α в ряд Тейлора по координатам смещения ядер q вблизи положения равновесия ограничивается первым членом:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q \quad (5)$$

В этом выражении α_0 – поляризуемость молекулы в равновесной конфигурации, а $(\partial \alpha / \partial q)_0$ – производная поляризуемости α по смещению q в точке равновесия. Подставив выражения 4 и 5 в уравнение 3, получим следующее выражение для индуцированного дипольного момента:

$$\begin{aligned} \vec{P} &= \alpha \vec{E}_0 \cos 2\pi\omega_0 t = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos 2\pi\omega_0 t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 \vec{E}_0 \cos 2\pi\omega_0 t \cos 2\pi\omega_1 t = \\ &= \alpha_0 \vec{E}_0 \cos 2\pi\omega_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 \vec{E}_0 \{ \cos [2\pi(\omega_0 + \omega_1)t] + \cos [2\pi(\omega_0 - \omega_1)t] \} \end{aligned} \quad (6)$$

Первый член описывает осциллирующий диполь, частота излучения которого ω_0 (рэлеевское рассеяние), второй член относится к комбинационному рассеянию с частотами $\omega_0 + \omega_1$ (антисксовое) и $\omega_0 - \omega_1$ (стоксовое). Таким образом, когда молекула облучается монохроматическим светом с частотой, в результате индуцируемой электронной поляризации она рассеивает излучение как с частотой ω_0 , так с частотами $\omega_0 \pm \omega_1$ (комбинационное рассеяние), где ω_1 – частота колебания. Следовательно, в спектрах КР колебательный спектр получается в виде разностей частот падающего и рассеянного излучения в УФ или видимой области. Из этого выражения понятно, что если

производная поляризуемости по координате q в равновесной конфигурации равна нулю, то второй член в выражении 6 исчезает и, соответственно, отсутствует рассеяние с частотой $\omega_0 \pm \omega_1$. Таким образом, если поляризуемость при колебании не меняется, то это колебание не будет проявляться в спектре КР. Несмотря на то, что интенсивность КР слабее рэлеевского рассеяния в тысячу или даже десятки тысяч раз, с чувствительным фотоэлектронным умножителем (ФЭУ), а особенно при использовании мощного источника возбуждения (лазера) его можно наблюдать [5].

Список литературы к разделу 1.1

1. А.Н. Ботвич, В.Г. Подопригора, В.Ф. Шабанов. Комбинационное рассеяние света в молекулярных кристаллах. Наука, Новосибирск, 1989, с. 221.
2. Ландсберг Г. С., Мандельштам Л. И. Новое явление при рассеянии света (предварительное сообщение) // Журнал Русского физ.-хим. об-ва. 1928, Т. 60. С. 335.
3. Сущинский М. М., Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов, М., Наука, 1969, с. 576
4. Ю.И. Наберухин. Лекции по молекулярной спектроскопии. НГУ, Новосибирск, 1973, с. 293.
5. Пентин Ю.А., Курамшина Г.М. Основы молекулярной спектроскопии. –М.: Мир; 2008. – с. 398.

1.2. Методы регистрации спектров комбинационного рассеяния

Ключевым фактором для того, чтобы можно было зарегистрировать спектр комбинационного рассеяния, является наличие монохроматического источника излучения. В момент зарождения метода КР в качестве источников излучения использовали отдельные линии ртутных ламп, выделяемые из суммарного спектра излучения с помощью монохроматоров. В настоящее время в качестве источников излучения используют лазеры, работающие в различных диапазонах, начиная от ближнего ультрафиолета и заканчивая ближним ИК диапазоном. Устройство КР спектрометра представлено на схеме 1. Образец облучают лазерным лучом, и рассеянное излучение с помощью коллекторной линзы направляют во входную щель монохроматора. Монохроматоры для этой цели должны обладать способностью выделять очень узкие спектральные линии. Например, для типичного красного лазера, частота излучения около 15000 см^{-1} (ν_0) необходимо выделять линии с частотами 15200 (ν_1), 15210 (ν_2), в длинах волн это выражается следующими числами $666,66$ (λ_0) $657,89$ (λ_1) $657,46$ (λ_2) нм, то есть монохроматор должен иметь разрешение не хуже, чем $0,1$ нм. Поэтому в КР спектрометрах использовали двойные, большие по размерам и сложные по устройству монохроматоры. В настоящее время вместо монохроматоров в КР спектрометрах используют интерферометры, и это позволяет существенно повысить интенсивность света попадающего на полупроводниковый детектор или ФЭУ.

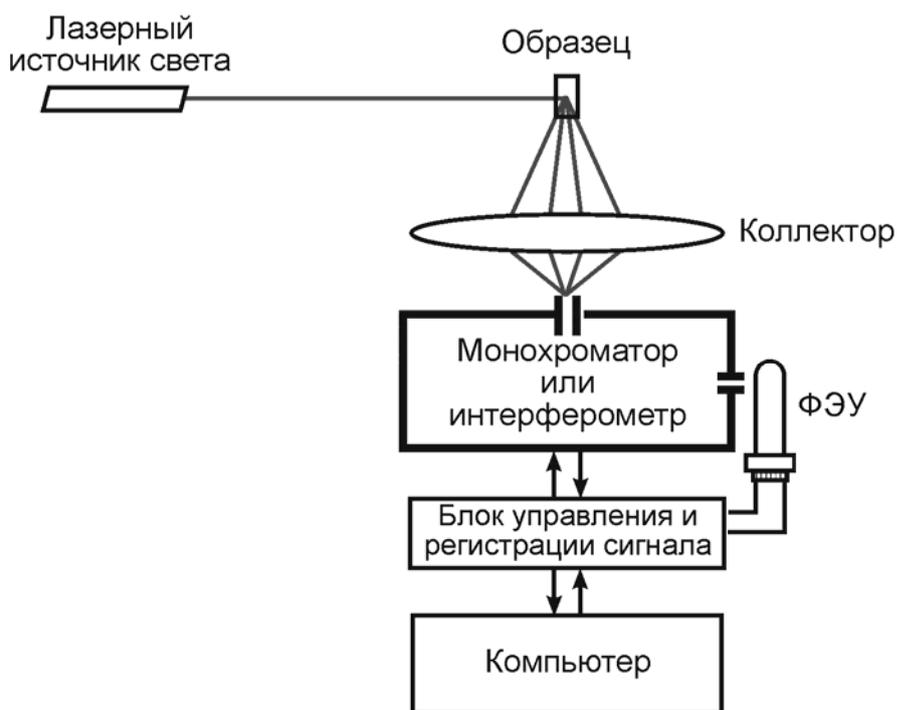


Рис. 1. Типичная схема устройства КР спектрометра.

Важным моментом для регистрации КР спектра является расположение коллектора относительно направления лазерного луча. Коллектор нельзя располагать напротив падающего лазерного луча, так как на фоне высокой интенсивности излучения лазера слабый сигнал комбинационного рассеяния не будет заметен, даже если не принимать во внимание возможность повреждения приемника излучения. Поэтому при съемке растворов рассеянное излучение собирают под углом 90° по отношению к лазерному лучу, как показано на рис. 1.

Применение метода КРС к изучению твердых катализаторов сталкивается еще с другими проблемами. Первая из них – нагревание образца падающим лазерным лучом. Нагревание обусловлено тем, что теплопроводность обычных оксидных катализаторов достаточно низкая, и из-за этого тепло, подаваемое лазерным лучом даже при мощности всего 50-100 мВ (типичный диапазон энергий для лазеров, используемых в КР спектроскопии), точка поверхности образца может нагреться на сотни градусов. Для преодоления этой проблемы используют различные способы:

1. Охлаждение образца (не всегда эффективно из-за той же низкой теплопроводности).
2. Вращение лазерного луча или образца для того, чтобы увеличить площадь облучения и дать время для рассеивания тепла от нагретых участков. Схема таких устройств показана на рис. 2.

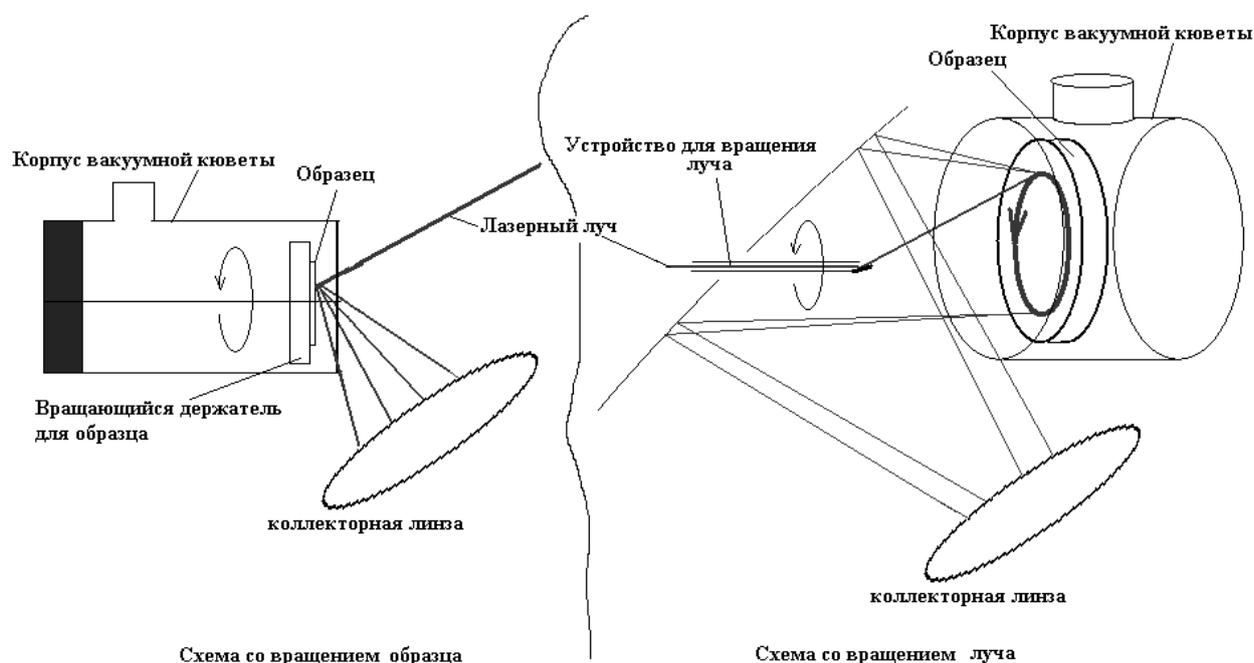


Рис. 2. Схемы регистрации спектров КРС с вращением образца и с вращением лазерного луча.

Вторая проблема, связанная с измерением КРС высокодисперсных катализаторов, это наложение на спектр рассеяния спектра люминесценции. Поверхность катализаторов, с точки зрения структуры, представляет собой дефект и соответственно наличие дефектов – это фактор, способствующий появлению эффекта люминесценции. Поскольку отношение интенсивности спектра люминесценции к интенсивности падающего луча составляет $1:10^3$, а для эффекта комбинационного рассеяния $1:10^6$, то, как правило, спектр КР хорошего качества на фоне люминесценции зарегистрировать не удастся.

1.3. Примеры практического использования метода КР

Известно, что с помощью аппаратуры, регистрирующей обычное КР, можно исследовать газы, жидкости и твердые тела (как кристаллические, так и аморфные) при условии правильного подбора геометрии рассеяния и выбора исследуемого образца. Можно получать информацию о состоянии различных поверхностей и нанесенных на поверхность фаз.

Характеристика структуры катализаторов

Примером может служить исследование структуры катализатора V_2O_5/Al_2O_3 , применяемого для парциального окисления различных органических соединений. Приемлемый спектр можно получить только при содержании оксида ванадия выше 20%. Полосы при 141, 191, 281, 406, 526, 695 и 993 см^{-1} относятся к колебаниям кристаллов оксида ванадия и наблюдаются при монослойном покрытии оксида алюминия оксидом ванадия. Полоса при 1027 см^{-1} была отнесена к колебаниям $V=O$ связи, наблюдается только при концентрации оксида ванадия более 5%. При концентрации оксида ванадия выше 10% наблюдается полоса при 860 см^{-1} , которая была отнесена к мостиковым связям $V-O-Al$ [1].

КР спектры адсорбированных молекул

Методом КР спектроскопии можно идентифицировать образование поверхностных комплексов при адсорбции различных соединений. КР спектры $^{18}O_2$, адсорбированного на FeH/MFI , были зарегистрированы при температурах 93 и 300К. Полоса при 603 см^{-1} относится к $^{18}O_2^{2-}$, полосы около 1090 см^{-1} – к $^{18}O_2^-$ поверхностных пероксидов и супероксидов [2]. Также есть возможность охарактеризовать кислотно-основные свойства катализаторов. На рисунке 3 представлены КР спектры адсорбированного пиридина на ZrO_2 , $PZrO_2$, ZrO_x , $PZrO_x$. Полосы в области $1035, 998\text{ см}^{-1}$ относятся к водородно-связанному пиридину. Полосы в области $1024, 1004\text{ см}^{-1}$ относятся к пиридину,

связанному с Бренstedовским кислотным центром. Полосы в области 1036, 1017 см^{-1} относятся к пиридину, связанному с Льюисовским кислотным центром. По представленным спектрам можно качественно определить наличие различных кислотных центров. Однако количественное содержание кислотных центров определить невозможно [3]. В настоящее время в области измерения кислотности метод КРС существенно проигрывает методу ИК-Фурье спектроскопии, как по качеству получаемой информации, так и по дороговизне оборудования. Однако, есть отдельные задачи, где метод КРС оказывается существенно полезнее, чем метод ИКС. Одна из этих задач указана выше – это исследование формы адсорбции кислорода на оксидных системах, поскольку область поглощения молекулярных форм кислорода для метода ИКС недоступна на фоне собственных колебаний MeO групп. Другая задача, где метод КРС незаменим – это исследование структуры координационного окружения катионов переходных металлов, внедренных в оксидную решетку. Известно, что если частота излучения лазера совпадает с частотой собственного электронного перехода катиона переходного металла, то наблюдается резкое увеличение интенсивности рассеянного излучения. Усиление интенсивности обусловлено тем, что имеет место возбуждение разрешенного электронного перехода, в таком состоянии катион может существовать не более 10^{-15} с. Далее, энергия поглощенного кванта излучается в произвольном направлении, т.е. имеет место рассеяние. При этом система возвращается как в исходное состояние по энергии, так и в колебательно-возбужденные состояния. При этом в спектрах КР появляются полосы, обусловленные непосредственно колебаниями фрагментов MeO из координационного окружения катиона, так как, в отличие от люминесценции, энергия поглощенного кванта не успевает распределиться по кристаллу.

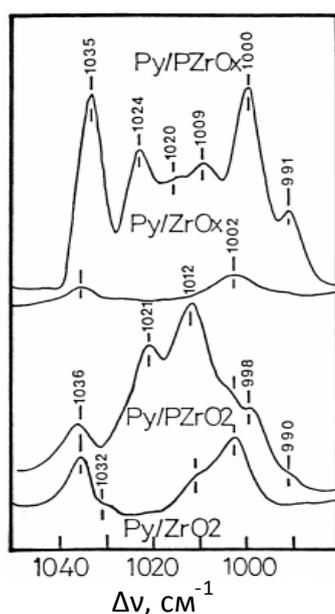


Рис. 3. КР спектры адсорбированного пиридина на циркониевых катализаторах.

Список литературы к разделу 1.3

1. M.V. Martí'nez-Huerta, X. Gao, H. Tian, I.E. Wachs, J.L.G. Fierro, M.A. Bañares, Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over alumina-supported vanadium oxide catalysts: Relationship between molecular structures and chemical reactivity, *Catalysis Today* 118 (2006) 279-287.
2. P.C. Stair, The application of UV Raman spectroscopy for the characterization of catalysts and catalytic reactions, *Adv. Catal.* 51 (2007) 75–98.
3. Ahmed A.M. Ali, Mohamed I. Zaki, Fourier-transform laser Raman spectroscopy of adsorbed pyridine and nature of acid sites on calcined phosphate/Zr(OH)₄, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 139 (1998) 81–8.

2. Спектры поглощения в ультрафиолетовом и видимом диапазонах (УФ-Вид спектроскопия)

2.1. Природа УФ-Вид спектров (общие положения)

Спектроскопия в УФ и видимом диапазонах явилась одним из оснований создания современной квантовой теории. Регистрация линейчатых спектров излучения и поглощения паров металлов дало базу для предположения, что переходы между энергетическими уровнями электронов в атомах квантуются. В настоящее время принято следующее рассмотрение структуры энергетических уровней в атомах и молекулах (Рис. 4).

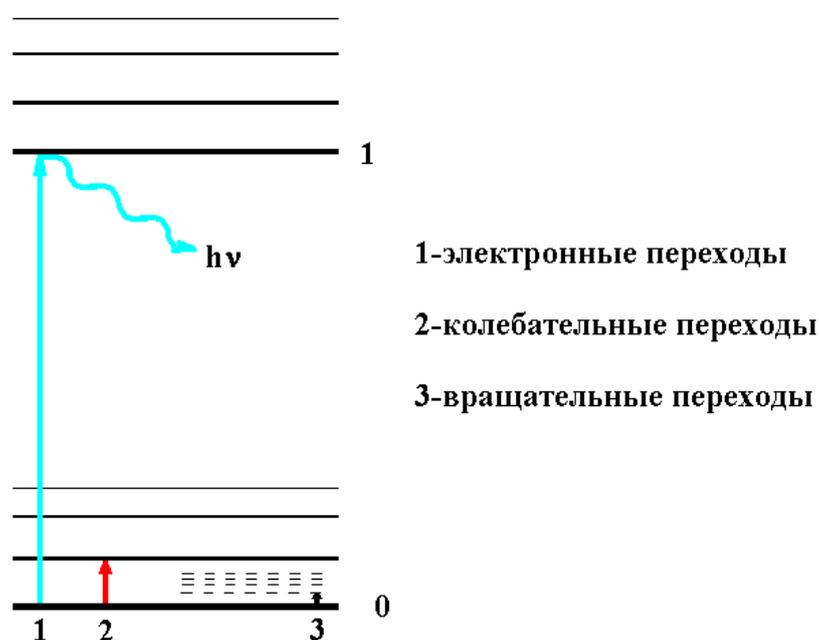


Рис. 4. Структура энергетических состояний молекул.

В соответствии с современными представлениями энергетические состояния вещества представляют несколькими типами энергетических уровней:

1 – электронными уровнями (имеющими место быть и для молекул, и для отдельных атомов), соответствующими энергии атома или молекулы, в которых электрон (в одноэлектронном представлении) находится на определенной атомной или молекулярной орбитали.

2 – колебательными уровнями (только для молекул или их фрагментов), соответствующими разному колебательному возбуждению молекул в твердых телах, в газах и жидкостях.

3 – вращательными уровнями (также только для молекул и их фрагментов), соответствующие разному вращению свободных молекул в газе.

Если атом находится в возбужденном состоянии (например, сильно нагретые пары металлов или плазма), то возвращение атома в основное состояние обычно сопровождается испусканием квантов света, что является причиной наблюдения линейчатых спектров излучения. Наоборот, облучение паров металлов видимым светом приводит к появлению узких спектральных областей, в которых свет поглощается. При этом длина волны полосы излучения совпадает с длиной волны поглощения. Для молекул возможно наблюдение поглощения в видимом и ультрафиолетовом диапазонах или излучение в ИК диапазоне.

В соответствие с этой схемой ясно видно, что по энергии выше всего находятся переходы, соответствующие электронным уровням (типичный диапазон энергий 1-7 эВ), далее следуют колебательные переходы (0,5-0,01 эВ) и вращательные переходы (менее 0,01 эВ). По этой классификации спектры поглощения в УФ и видимом диапазонах в литературе имели название **электронных спектров поглощения**. Позднее, с появлением метода РФЭС (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия), в котором также наблюдаются явления, связанные с переходами электронов с различных электронных уровней, термин **электронная спектроскопия** для явления поглощения света в видимом и УФ диапазонах перестал использоваться.

Для спектроскопии излучения вопрос интенсивности полос является второстепенным, так как интенсивность однозначно определяется количеством молекул, ионов или атомов в возбужденном состоянии. В спектроскопии поглощения для наблюдения спектра недостаточно того, чтобы энергия фотона соответствовала энергии перехода электрона с одного уровня на другой. Для разных переходов имеется различная вероятность поглощения, описываемая в терминах интенсивностей полос поглощения. Более подробно этот вопрос излагается далее.

Как упомянуто выше, для УФ-Вид спектроскопии ионов (атомов) и молекул имеются существенные различия, связанные с тем, что в первом случае происходят переходы электронов между атомными орбиталями, а во втором случае – между молекулярными орбиталями. Поэтому, описание природы происхождения спектров для молекул и ионов проводится в рамках различных теорий, представленных ниже двумя независимыми разделами.

2.2. Устройство и принципы работы спектрометров в УФ и видимой области спектра

Принципиально устройство спектрометров для УФ-Вид диапазона не изменилось за последние столетия. Любой спектрометр имеет источник излучения, монохроматор и приемник излучения с системой регистрации. В качестве элемента, разлагающего свет в спектр, используются кварцевые призмы или дифракционные решетки. В состав монохроматора входят диспергирующий элемент и две щели, входная и выходная. Входная щель служит для формирования спектра, поскольку широкий пучок света при попадании на призму не дает спектра. Источниками излучения для спектрометров в настоящее время служат галогенные лампы (для видимого диапазона) и газоразрядные лампы (чаще всего дейтериевые) для УФ-диапазона. Источники света переключаются в зависимости от области развертки спектра. Приемниками излучения служат фотоумножители, которые характеризуются линейной зависимостью фототока от светового потока в диапазоне до 6 порядков. Примерное устройство однолучевых спектрометров показано на рис. 5.

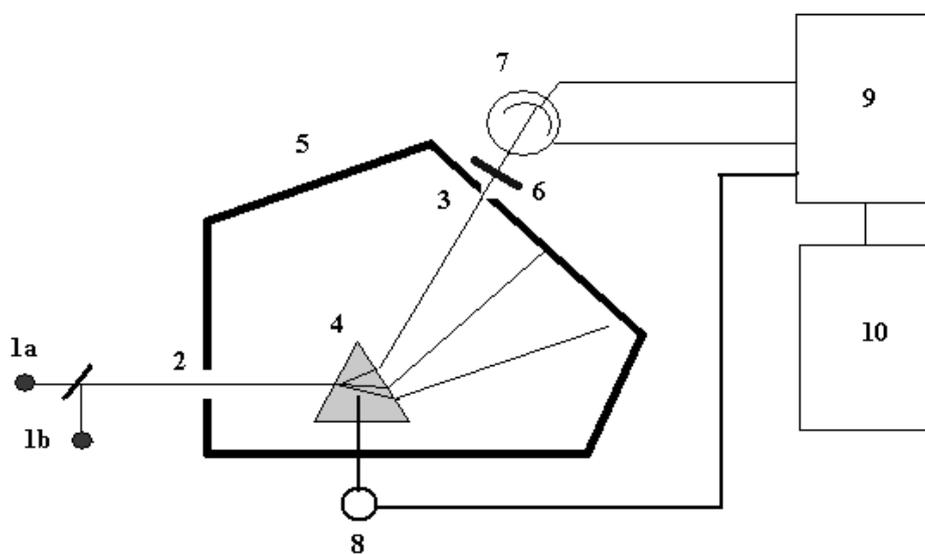


Рис. 5. Устройство однолучевого УФ-Вид спектрометра.

1. Источники излучения: 1a – галогеновая лампа, 1b – газоразрядная дейтериевая лампа; 2. Входная щель; 3. Выходная щель; 4. Дисперсионная система (дифракционная решетка или кварцевая призма); 5. Корпус монохроматора; 6. Образец; 7. Фотоумножитель; 8. Двигатель развертки спектра (вращение призмы или дифракционной решетки); 9. Система управления спектрометром и измерения интенсивности; 10. Регистратор спектра (в настоящее время ЭВМ).

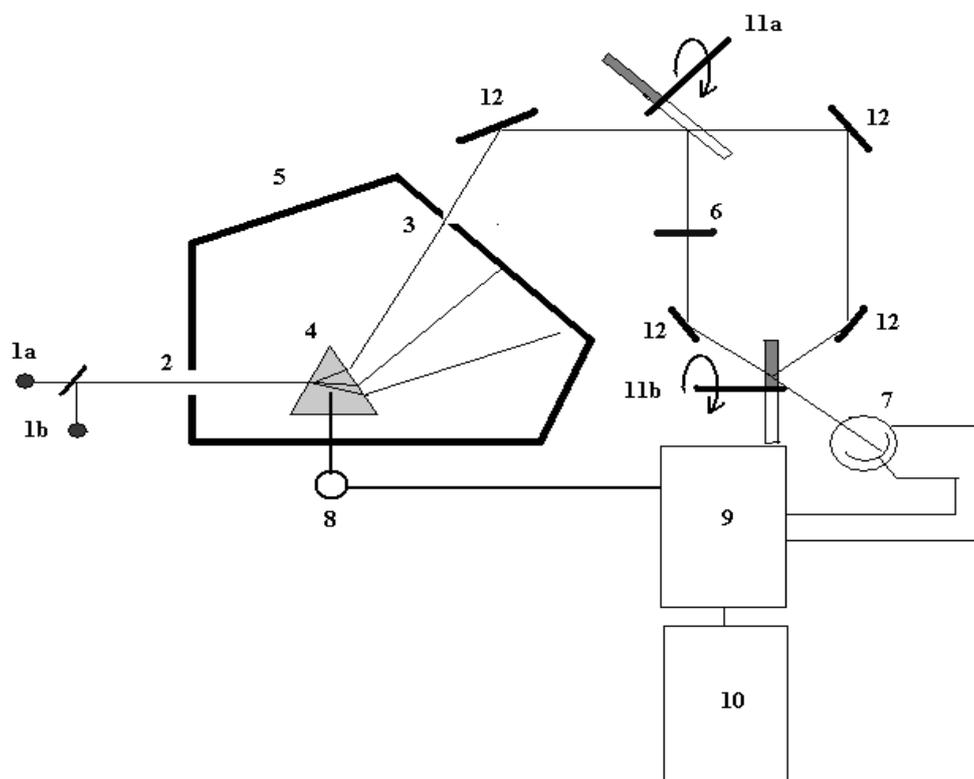


Рис. 6. Схема двухлучевого УФ-Вид спектрометра.

1. Источники излучения: 1a – галогеновая лампа, 1b – газоразрядная дейтериевая лампа; 2. Входная щель; 3. Выходная щель; 4. Дисперсионная система (дифракционная решетка или кварцевая призма); 5. Корпус монохроматора; 6. Образец; 7. Фотоумножитель; 8. Двигатель развертки спектра (вращение призмы или дифракционной решетки); 9. Система управления спектрометром и измерения интенсивности; 10. Регистратор спектра (в настоящее время ЭВМ); 11a, 11b. Вращающиеся секторные зеркала; 12. Зеркала для изменения направления лучей.

Двухлучевые спектрометры от однолучевых отличаются наличием вращающихся секторных зеркал (11a и 11b), которые монохроматизированный луч попеременно посылают через измеряемый образец и через эталон (луч сравнения). Поскольку измерение длины волны монохроматизированного света в настоящее время осуществляется с помощью шаговых двигателей, то интенсивность света прошедшего через образец и через эталон измеряется строго на одной длине волны. В старых спектрометрах развертка спектра велась непрерывно и, поэтому двухлучевые спектрометры всегда были менее точными по сравнению с однолучевыми. Поэтому часто однолучевые спектрометры называют спектрофотометрами (прибор определяющий интенсивность поглощения на заданной длине волны), а двухлучевые – спектрометрами (прибор, измеряющий только спектр). Среднее время измерения одного спектра на двухлучевых спектрометрах составляет 1-5 минут.

В позапрошлом столетии, когда не было развитой электротехники, за призмой монохроматора располагали фотопластины, которые регистрировали спектр, а образцы помещали перед входной щелью монохроматора. В настоящее время часть УФ-Вид спектрометров изготавливают с использованием фотометрических линеек. Суть работы этих спектрометров состоит в том, что вместо приемника излучения, который находится за выходной щелью монохроматора (рис. 7, позиция 7), внутрь монохроматора помещают матрицу полупроводниковых элементов, на которую направляется разложенный в спектр луч. Эта матрица используется вместо фотопластины, как было на старинных приборах. По сути, это съемка спектра цифровой фотокамерой. На съемку единичного спектра уходит время порядка 0.1-20 сек. Схема такого спектрометра показана на рис. 7.

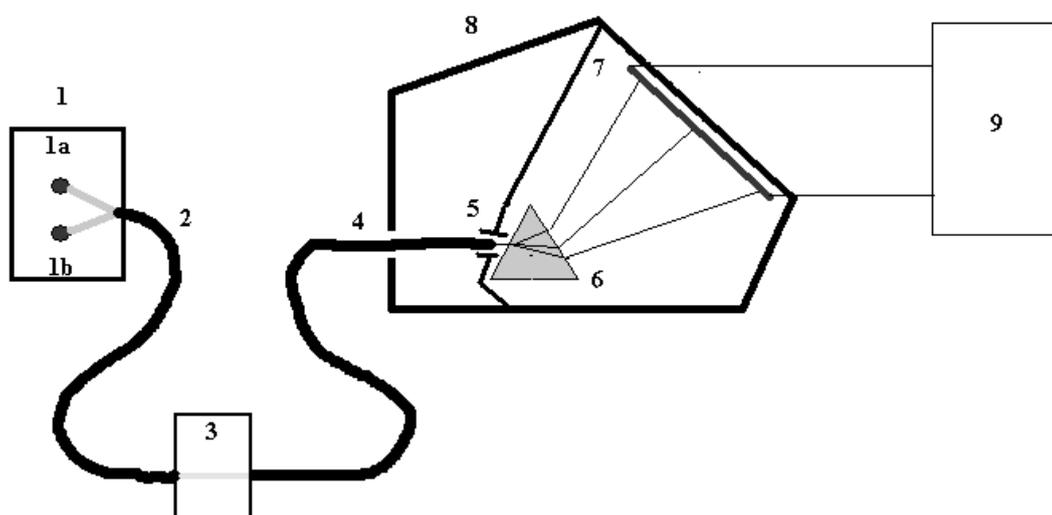


Рис. 7. Схема УФ-Вид спектрометра на базе фотометрической линейки (матрицы).

1. Осветительный блок: 1a – галогеновая лампа, 1b – газоразрядная дейтериевая лампа; 2. Выходной световод; 3. Измерительная ячейка; 4. Входной световод, 5. Входная щель монохроматора; 6. Дисперсионная система (дифракционная решетка или кварцевая призма); 7. Фотометрическая линейка (матрица); 8. Корпус монохроматора; 9. ЭВМ для управления измерением и регистрацией спектра.

Очевидно, что такая схема существенно более простая, по сравнению с традиционными одно- и двухлучевыми спектрометрами, и поэтому эти спектрометры дешевы и имеют перспективу для использования в качестве анализаторов газов, растворов и твердых тел (см. ниже).

2.3. Природа УФ-Вид спектров переходных элементов

Электронная спектроскопия на пропускание и отражение неорганических и металлоорганических соединений широко используется для решения разных задач неорганической и аналитической химии [1, 2]. Хорошо известно, что многие достижения фундаментальной неорганической химии и особенно результаты в области химии координационных соединений были бы невозможны без развития физики электронной спектроскопии катионов металлов переходной группы в различных системах. Неясно, как развивалась бы квантовая электроника без изучения расщепления, например, *d*-орбиталей катионов Cr^{3+} изоморфно замещающих катионы Al^{3+} в монокристалле корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) [3] по электронным спектрам поглощения [2].

Теория кристаллического поля (ТКП) [4, 5] и теория поля лигандов (ТПЛ) являются в настоящее время достаточно полными для описания электронного строения координационных соединений переходных металлов [2]. Являясь, по сути дела, методом молекулярных орбиталей, примененным к координационным системам, ТПЛ включает всё наиболее ценное, что достигнуто теорией валентных связей и теорией кристаллического поля [6, 7]. Она определяет, какие орбитали металла участвуют в образовании связей с лигандами, объясняет геометрию комплекса, дает общую картину расщепления термов катионов переходных металлов в кристаллических полях различной симметрии, число и симметрию состояний, их относительные энергии, спиновую мультиплетность; учитывает детальную электронную структуру не только центрального катиона, но и лигандов, а также ковалентный характер их связей в комплексах. Поэтому ТПЛ наиболее полно объясняет происхождение электронных переходов, ответственных за полосы поглощения в ближней инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой областях спектров комплексов переходных металлов.

***d-d*-Переходы катионов переходных металлов**

Широкие различия магнитных и спектральных характеристик химических соединений связаны со снятием вырождения энергетических уровней *d*-электронов центрального катиона металла в кристаллических полях лигандов различной симметрии по сравнению со свободными атомами. Это также определяет одну из главных характеристик неорганических соединений – их цвет. Спектры *d-d*-переходов обусловлены электронными переходами между состояниями, происходящими от одной и той же d^n -электронной конфигурации центрального катиона металла комплекса. Спектры

поглощения несут основную информацию о силе и симметрии кристаллического поля, их происхождение хорошо объясняется ТКП и ТПЛ [4, 5]. $d-d$ -Переходы запрещены по четности (правило Лапорта), а некоторые интеркомбинационные переходы – и по спину. Поэтому соответствующие им полосы поглощения в электронных спектрах характеризуются относительно низкими молярными коэффициентами экстинкции ($\epsilon = 10^1-10^2 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) [2].

Основы теории кристаллического поля были разработаны в классической работе Нобелевского лауреата Ганса Бёте в 1929 году. В его обзоре «Расщепление термов в кристалле» [8] был представлен расчет изменений энергии спектроскопических термов катионов металлов под влиянием внешних кристаллических полей различной симметрии. Задача была решена с помощью теории групп с учетом термов основного состояния для каждого катиона.

При наличии нескольких электронов в атоме картина электронного строения существенно усложняется [7]. В одноэлектронном приближении многоэлектронные функции составляются из одноэлектронных по определенным правилам, которые зависят от спин-орбитального взаимодействия и межэлектронного отталкивания. Электроны распределяются по одноэлектронным состояниям с квантовыми числами n, l, m_l, m_s с учетом принципа Паули, что определяет электронную конфигурацию свободного атома или катиона. Учет взаимодействия между электронами одной и той же электронной конфигурации может приводить в общем случае к нескольким состояниям, существенно различающимся между собой энергией и спином, например, к существованию высокоспиновых и низкоспиновых состояний катионов в комплексных соединениях, что очень наглядно отражено в диаграммах Танабе – Сугано [1, 2, 5, 7].

Для определения различных состояний необходимо учитывать соотношение между силой кристаллического поля, спин-орбитальным и межэлектронным взаимодействиями. Для не очень тяжелых атомов (примерно до середины таблицы Д.И. Менделеева [9]) спин-орбитальное взаимодействие не больше величины порядка тысяч см^{-1} , так что оно значительно слабее межэлектронного (величины порядка нескольких тысяч см^{-1}). В этом случае реализуется, так называемая, связь Рассела – Саундерса ($L\cdot S$ -связь) [7], для которой орбитальные моменты количества движения отдельных электронов l_i складываются в полный орбитальный момент атома L , а спиновые моменты s_i – в полный спиновый момент S и состояния атома описываются общим моментом $J=L+S$.

В этом случае волновые функции атома являются решениями уравнения

$$L\Psi_n = L_n\Psi_n,$$

где собственная функция Ψ_n содержит в себе всю информацию о свойствах системы в состоянии с $L = L_n$; для операторов L^2 , L_z , S^2 , S_z и определяются квантовыми числами:

L – полного орбитального момента;

$M_L = \sum m_l$ – проекции полного момента L_z , принимающего $2L+1$ значений $L, L-1, \dots, 0, -1, \dots, -L$;

S – полного спинового момента;

$M_S = \sum m_s$ – проекция спинового момента S_z , принимающего $2S+1$ значений $S, S-1, \dots, -S$.

Совокупность состояний с одними и теми же значениями L и S (но разными M_L и M_S – всего $(2L+1) \cdot (2S+1)$ состояний) называется атомным термом. Термы со значением $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5 \dots$ обозначают $S, P, D, F, G, H \dots$ с указанием вверху слева количества спиновых подуровней, равного $2S+1$ (мультиплетность по спину). Так, терм с $L=1$ и $S=1$ обозначается как 3P .

Из-за различий зарядовых распределений в одноэлектронных состояниях и взаимной ориентации спинов электростатическое отталкивание и обменная поправка для электронов в различных термах оказываются разными, что определяет существенные различия в энергиях термов. Последние могут быть вычислены и сводятся к интегралам, которые получили название параметров Слэтера – Кондона [5]. При рассмотрении энергетической диаграммы катионов с электронной конфигурацией d^n необходим учет как влияния поля лигандов, так и межэлектронного взаимодействия. Последнее характеризуется тремя параметрами A, B и C (параметры Рака). Параметр A определяет среднюю энергию отталкивания между электронами, она аналогична средней энергии взаимодействия электронов со сферически-симметричной частью поля лигандов (E_0), и вызывает одинаковый сдвиг всех термов [5]. Смещением начала отсчета энергии эти два параметра (E_0 и A) могут быть исключены из рассмотрения. Энергетическая разность термов с одинаковой спиновой мультиплетностью определяется величиной параметра B , а энергетическая разность термов с различной спиновой мультиплетностью – двумя параметрами B и C [5]. Известное для катионов переходных металлов отношение $\gamma = C/B$ позволяет при характеристике относительного положения уровней оперировать только одним параметром B . Параметр Рака B также отражает степень межэлектронного взаимодействия между катионами [7].

Теория кристаллического поля [8] приближенно рассматривает катионы в кристаллах или в комплексах как устойчивую многоатомную систему, в которой влияние лигандов на центральный катион является чисто электростатическим. Наглядно такую систему можно

представить из центрального положительного катиона, окруженного точечными анионами или диполями с отрицательным зарядом и неподвижно закрепленными в некоторых определенных точках. В такой модели основной эффект стабилизации такой системы обусловлен понижением энергии системы за счет кулоновского взаимодействия. Анализ состояния катиона при таком комплексообразовании позволяет объяснить многие физико-химические свойства комплексов.

Структуры всех молекул обладают свойствами симметрии, поэтому понятие симметрии очень важно для катионов во всех неорганических системах и металлоорганических соединениях [10]. Зная свойства симметрии волновых функций различных электронных состояний катионов и симметрию поля лигандов, можно, не прибегая к прямым расчетам, определить последовательность уровней и оценить возможность, например, *d-d*-переходов из одного состояния в другое и получить тем самым представление о характере спектров кристаллов или молекул, содержащих *d*-катионы. По этим свойствам можно судить также об условиях (пространственной ориентации, типе возбуждения), в которых возможны или невозможны реакции между отдельными молекулами.

Принадлежность волновых функций состояний с данной энергией (энергетического терма) к базису некоторого неприводимого представления позволяет классифицировать все энергетические термы молекулы по неприводимым представлениям ее группы симметрии [10], каждому энергетическому терму молекулы соответствует одно из последних. Размерность этого представления, указывающая на число функций, преобразующихся друг через друга при преобразованиях симметрии группы, равна кратности вырождения терма, а характеры матриц представления позволяют сделать вывод о свойствах симметрии волновых функций терма. Так, для молекулы (комплекса или радикала), обладающей симметрией группы O_h (октаэдр), возможны следующие типы энергетических термов: невырожденные – A_{1g} , A_{1u} , A_{2g} , A_{2u} , двукратно вырожденные – E_g и E_u и трехкратно вырожденные – T_{1g} , T_{1u} , T_{2g} и T_{2u} .

Отсюда следует ряд важных выводов для приложений к проблемам квантовой химии. В частности, помимо указанной задачи отыскания принадлежности волновых функций и энергетического терма к тому или иному неприводимому представлению (или типу симметрии), изложенные методы и представления позволяют определить: расщепления терма в полях более низкой симметрии; образование из некоторого базиса исходных функций определенных линейных комбинаций, преобразующихся по данному представлению (построение групповых МО ЛКАО; правила отбора и относительные интенсивности и т.д.) [5, 10].

В качестве примера рассмотрим сначала случай, когда центральный катион октаэдрического комплекса (рис. 8, а), например $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, содержит всего один электрон на d -орбиталях [5]. Основным термом свободного катиона Ti^{3+} – 2D -терм с орбитальным моментом $L=2$ и полным спином $S=1/2$. Кратность орбитального вырождения $2L+1$ равна 5. Пять состояний d -электрона, соответствующих одинаковой энергии системы в свободном состоянии, описываются в этом случае пятью d -функциями (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , d_z^2 и $d_{x^2-y^2}$); их радиальные части одинаковы. Следуя теории групп [6] для 2D -терма в октаэдрической координации вырождение d -уровней снимается, и они расщепляются по энергиям на две группы t_{2g} - и e_g -орбиталей (рис. 9). Три орбитали d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} объединяемые под общим названием d_{ε} - или t_{2g} -орбиталей, расположены так, что максимумы электронной плотности попадают в области между «х», «у» и «z» осями координат. Максимумы электронной плотности двух других орбиталей d_z^2 и $d_{x^2-y^2}$ – d_{γ} или e_g -орбитали, расположены вдоль трех осей координат (рис. 9). С учетом отрицательного заряда на лигандах (молекулы воды ориентированы отрицательным полюсом диполя к положительному центральному катиону) это d -электронное распределение позволяет получить некоторые качественные выводы об относительном расположении d -состояний в отрицательном поле лигандов.

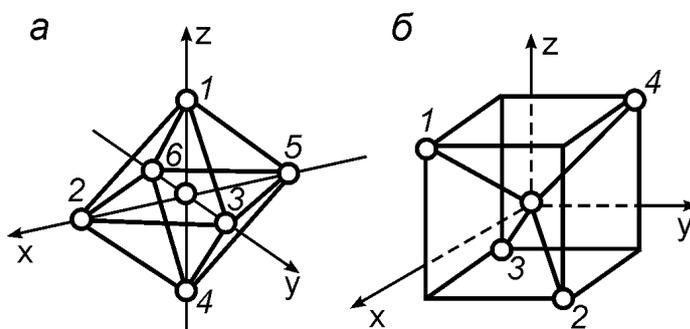


Рис. 8. Схема расположения лигандов в октаэдрическом (а) и тетраэдрическом (б) комплексах.

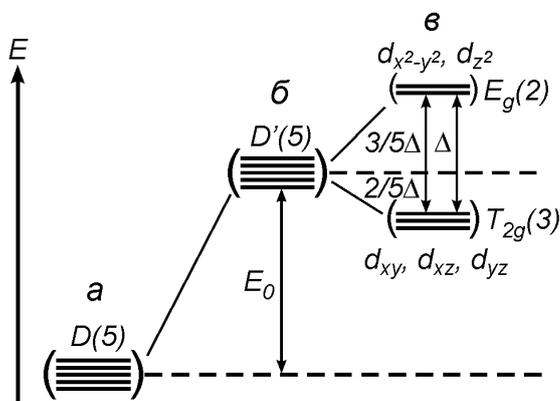


Рис. 9. Расщепление атомного D -терма в октаэдрическом поле лигандов:

а – свободный атом; б, в – сферическое и октаэдрическое поле.

Таким образом, величина расщепления 2D -терма определяется силой взаимодействия орбиталей t_{2g} и e_g катиона или атома с отрицательными зарядами лигандов в октаэдре. Исходя из этого, можно предсказать [5, 10] относительное энергетическое положение t_{2g} - и e_g -орбиталей в октаэдрическом комплексе, например, легко определить относительное значение энергии d_{xy} и $d_{x^2-y^2}$ -орбиталей. Действительно, в состоянии $d_{x^2-y^2}$ электрон испытывает большее электростатическое отталкивание от лигандов, расположенных на осях координат, чем в состоянии d_{xy} . Следовательно, энергия этих двух состояний не будет одинаковой: в случае e_g -орбиталей она выше, чем в случае t_{2g} -орбиталей. Все три состояния t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) совершенно симметричны по отношению к шести лигандам, расположенным в вершинах правильного октаэдра, их энергия одинакова и они образуют трехкратно вырожденный T_{2g} -терм. В этом случае энергия двух e_g (d_z^2 и $d_{x^2-y^2}$) состояний также остается одинаковой. Следовательно, пять d -состояний, обладающих одинаковой энергией в свободном атоме (или катионе), в октаэдрическом поле лигандов разделяется на две группы с различными значениями энергии. Другими словами, пятикратно вырожденный 2D -терм свободного катиона в поле лигандов октаэдрического комплекса расщепляется на два: трехкратно вырожденный ${}^2T_{2g}$ и двукратно вырожденный 2E_g :

$${}^2D \rightarrow {}^2T_{2g} + {}^2E_g.$$

Отметим, что часто приводимые в литературе рисунки расщепления термов, в которых нерасщепленный терм представляется как терм свободного иона, вообще говоря, не учитывают одного важного обстоятельства. Действительно, при помещении свободного положительного катиона в поле лигандов (например, отрицательных точечных зарядов) все состояния внешних электронов дестабилизируются из-за дополнительного отталкивания на величину E_0 [5, 10]. По этой причине картина изменения электронных состояний свободного катиона в поле лигандов имеет вид, представленный на рис. 9. Энергия дестабилизации E_0 при образовании комплекса компенсируется за счет основной энергии связей, в данном случае – притяжения положительного остова центрального катиона и отрицательных лигандов. Эту часть энергии в теории кристаллического поля [5] не рассчитывают и поэтому положение центра тяжести расщепленных уровней (относительно которого отсчитывается расщепление) остается неопределенным. Вполне определены здесь лишь относительные положения уровней ${}^2T_{2g}$ и 2E_g , энергетическое расстояние между которыми Δ (или $10 Dq$) называется параметром расщепления кристаллическим полем [5, 7].

Очевидно, что для тетраэдрического окружения центрального катиона (рис. 8б) картина расщепления d -орбиталей будет обратной [5, 7]. В этом случае три состояния t_{2g} -орбитали будут испытывать большее электростатическое отталкивание, чем два состояния e_g -орбиталей. Поэтому уровни энергии, соответствующие t_{2g} -состояниям, лежат выше e_g -уровней. Приводимые ниже соображения симметрии и расчет показывают, что в этом случае три состояния t_{2g} и два e_g образуют трехкратно вырожденный терм T_2 и двукратно вырожденный терм E (индексы «g» и «u» здесь опущены, так как тетраэдр не имеет центра симметрии и его термы не являются четными (g) или нечетными (u) по отношению к инверсии). Таким образом, для тетраэдрического комплекса состояния компонентов расщепления T_2 -терма по симметрии будут такими же, как и в случае октаэдрического комплекса. Однако взаимное расположение уровней будет обратным октаэдрическому комплексу (рис. 10), то есть для катиона в тетраэдрическом кристаллическом поле лигандов T_2 -терм окажется выше E -терма по сравнению с катионом в октаэдрическом кристаллическом поле лигандов. Следует отметить, что дестабилизация 2D -терма из-за среднего отталкивания катионов от лигандов в случае тетраэдра меньше, чем для октаэдра [5].

Отметим важную особенность d^1 -катионов в случае октаэдрической координации, когда орбиталь d_{xy} неспаренного электрона не направлена на лиганды, поскольку неспаренный электрон находится в t_{2g} -состоянии. Как октаэдрическая, так и тетраэдрическая симметрия относятся к одной и той же кубической группе симметрии. При понижении симметрии комплекса термы T_2 и E подвергаются дальнейшему расщеплению. Рассмотрим, например, случай тетрагонального искажения октаэдра, связанного с удлинением связи вдоль оси «z» правильного октаэдра для катиона с одним неспаренным электроном (рис. 10). В этом случае энергии двух e_g -состояний ($d_{x^2-y^2}$ и d_z^2) уже не будут одинаковыми, так как в первом из них электрон испытывает более сильное отталкивание от лигандов, чем во втором. Легко видеть, что три состояния t_{2g} также не остаются полностью симметричными относительно лигандов: два из них – d_{xz} и d_{yz} – близки и меньше подвержены влиянию лигандов, чем третье d_{xy} -состояние. Поэтому D -терм центрального катиона расщепляется в тетрагональном комплексе на четыре терма, из которых только один e_g , соответствующий состояниям d_{xz} и d_{yz} , остается двукратно вырожденным (рис. 10 для D_{4h} симметрии (октаэдр)). При дальнейшем понижении симметрии и этот терм расщепляется.

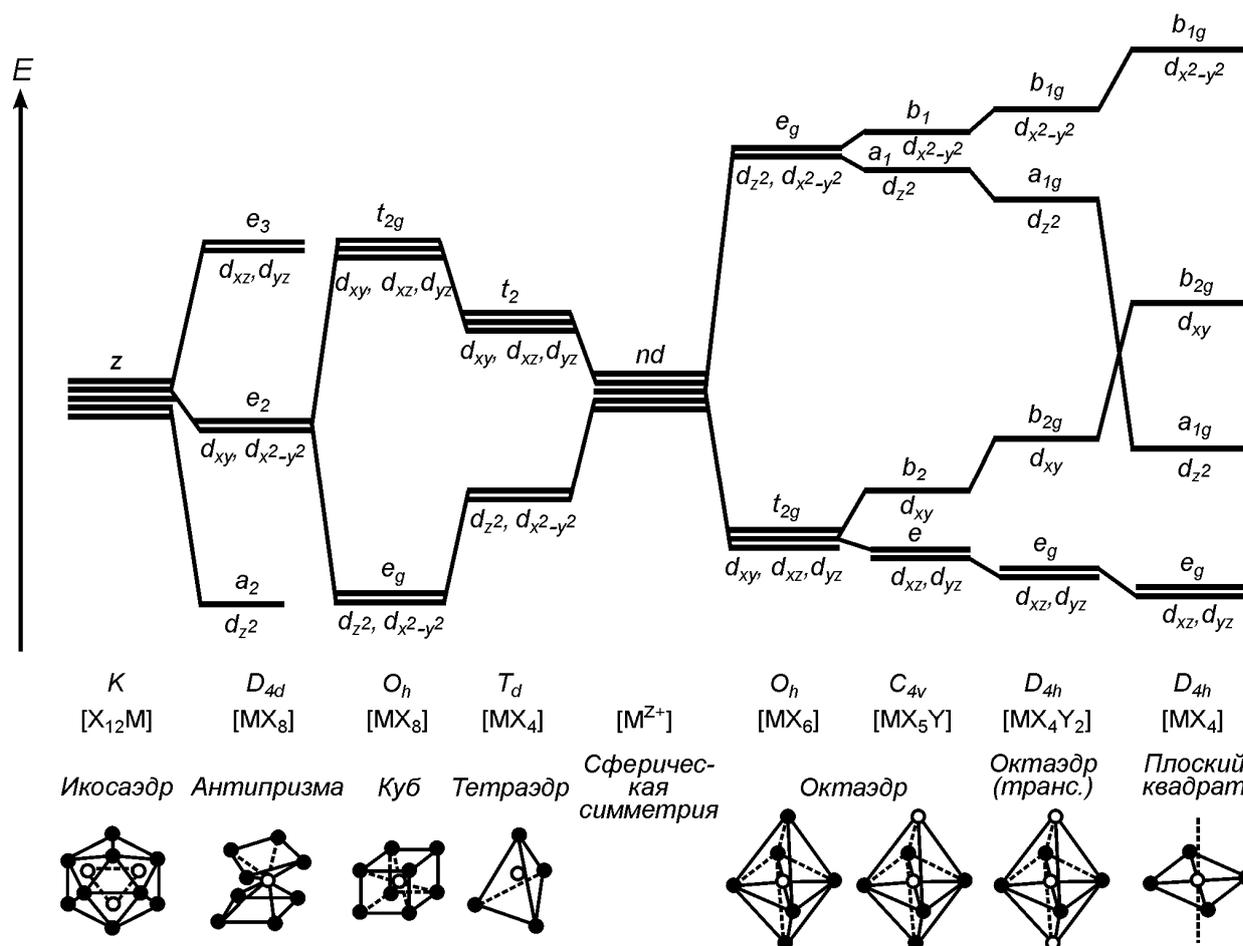


Рис. 10. Расщепление d-орбиталей в кристаллических полях различной симметрии.

Тетрагональное искажение октаэдра может быть двух типов: сжатие октаэдра вдоль оси «z» или растяжение октаэдра вдоль оси «z». Интересным примером тетрагонального искажения октаэдра является оксид TiO₂ (рутил) модифицированный катионами V⁴⁺ (твёрдый раствор замещения катионов Ti⁴⁺) [11]. Окружение катионов Ti⁴⁺ в рутиле является октаэдрическим, при этом октаэдр искажен в аксиальном направлении и два расстояния Ti – O равны 1,98 Å, что заметно больше четырех экваториальных расстояний Ti – O равных 1,94 Å. С одной стороны, казалось бы, если учитывать влияние кристаллического поля в октаэдре для катионов V⁴⁺, создаваемого первой координационной сферой, то октаэдр будет вытянутым, что подтверждается значениями g-фактора спектров ЭПР катионов V⁴⁺, образующих твёрдый раствор замещения. С другой стороны, спектры ЭПР катионов V⁴⁺ в рутиле свидетельствуют о некотором сжатии октаэдра вокруг катионов V⁴⁺, о чем свидетельствует орбиталь неспаренного электрона d_{xy} и появление процессов спин-решеточной релаксации в ЭПР. Действительно, если учитывать влияние на катионы V⁴⁺ второй и последующих (вплоть до 8) координационных сфер, то октаэдрическое кристаллическое поле вокруг катионов V⁴⁺ будет сжатым вдоль

оси «z» [11]. Отметим, что для катионов Cu^{2+} в TiO_2 октаэдр вытянутый как с учетом влияния первой координационной сферы, так и с учетом влияния последующих координационных сфер лигандов [12].

В случае, когда электронная конфигурация центрального катиона более сложная, наглядная интерпретация расщепления термов становится затруднительной. Однако, например, в случае катионов Cu^{2+} , когда число d -электронов равно девяти, картина расщепления может получить наглядную интерпретацию, подобную приведенной для случая одного d -электрона. Для этого достаточно принять во внимание, что электронная конфигурация d^9 может быть формально представлена как содержащая одну d -дырку в замкнутой оболочке. Ее поведение в поле лигандов совершенно аналогично поведению d -электрона, с той лишь разницей, что положение d -орбиталей в кристаллическом поле отрицательных лигандов противоположно. По этой причине, во-первых, основное состояние свободного катиона электронной конфигурации также является пятикратно вырожденным 2D -термом и, во-вторых, схема расщепления термов в полях различной симметрии аналогична случаю d^1 -катиона (рис. 9), однако расположение уровней является обратным. Это правило взаимного соответствия уровней расщепления (с изменением лишь их взаимного расположения на обратное) сохраняется для любых пар электронных конфигураций d^n и d^{10-n} ($n=1, 2, 3, 4$) [5].

Спектры переноса заряда комплексов переходных металлов

Хотя окраску неорганических соединений обычно связывают с наличием частично заполненной d -оболочки, существует большое число соединений с конфигурациями d^0 и d^{10} , которые сильно окрашены [2]. В качестве примеров можно привести иодид ртути (II) (кирпичный цвет, d^{10}), манганат (VII)-ион (пурпурный, d^0), иодид висмута (III) (оранжево-красный, $d^{10}s^2$) и иодид свинца (желтый, $d^{10}s^2$). В таких соединениях появление окраски, по крайней мере, частично обусловлено поглощением света, вследствие переноса электронов, локализованных преимущественно на орбиталях лиганда, на орбитали, содержащие в основном орбитали металла, или наоборот. Такие процессы переноса заряда или электронов называют «переносом заряда лиганд-металл» (ПЗЛМ) и «переносом заряда металл-лиганд» (ПЗМЛ) соответственно. Конечно, такие процессы не ограничены только системами с конфигурациями d^0 и d^{10} , часто они происходят и в комплексах переходных металлов [2]. Действительно, все многоатомные системы должны иметь спектры переноса заряда, но человеческий глаз видит окраску только в том случае, если поглощение происходит в видимой области. Теоретические

представления в области спектроскопии переноса заряда активно развивается последние десятилетия.

Переходы с переносом заряда нередко расположены в видимой и ультрафиолетовой областях спектра поглощения [2]. Однако, если металл легко окисляется, а лиганд легко восстанавливается, или наоборот, то переходы с переносом заряда могут наблюдаться при очень низких значениях энергии, даже в ближней инфракрасной области, например, для катионов Fe^{3+} в оксиде Fe_2O_3 [13]. Спектры переноса заряда часто очень интенсивны и могут маскировать слабые $d-d$ -переходы, если они находятся в одной и той же области спектра. Однако часть идентифицированных переходов с переносом заряда лиганд-металл может иметь интенсивность по величине близкую полосам поглощения, обусловленным $d-d$ -переходами катионов металлов переходного ряда. Например, для катионов Cr^{6+} в водном растворе (d^0 -электронная конфигурация) низковолновый переход с переносом заряда лиганд-металл проявляется в области $22\,500\text{ см}^{-1}$ и имеет $\varepsilon \sim 200\text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Такое значение ε является типичным для полос поглощения, обусловленных $d-d$ -переходами d -катионов в тетраэдрической координации, например, для катионов Co^{2+} [2, 14].

Йоргенсен [15] является пионером в изучении спектров переноса заряда лиганд-металл. В частности, им выполнены детальные исследования спектров переноса заряда галогенидов тяжелых металлов [16]. В электронных спектрах переноса заряда лиганд-металл этих соединений имеются три главные области поглощения. Во-первых, это группа узких полос (полуширина $400\text{-}1000\text{ см}^{-1}$), расположенных в интервале от $15\,000$ до $30\,000\text{ см}^{-1}$. Они наблюдаются в случае nd^3 -, nd^4 - и nd^5 - (но не низкоспиновых nd^6 -) переходных металлов ($n = 4$ и 5). Их энергии возрастают в ряду лигандов $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl}$. Во-вторых, все гексагалогениды $4d$ - и $5d$ -переходных металлов имеют интенсивные широкие (полуширина $2000\text{-}4000\text{ см}^{-1}$) полосы поглощения в области $25\,000\text{-}45\,000\text{ см}^{-1}$. Для хлоридов это чаще всего одна полоса, для бромидов – две, а для иодидов – три [2]. В-третьих, в некоторых случаях выше $44\,000\text{ см}^{-1}$ могут наблюдаться дополнительные интенсивные полосы.

Аналогичный подход можно использовать и для анализа спектров ПЗМЛ комплексов со структурами других типов, рассмотренных ниже. Подобное поглощение ожидается в тех случаях, когда лиганд имеет низколежащие вакантные орбитали; первыми кандидатами являются ненасыщенные лиганды с вакантными разрыхляющими π -орбиталями [2]. Например, комплексы пиридина, пиридин-N-оксида, пиразина,

2,2'-бипиридина, 2,2'-бипиразина, о-фенантролина с наиболее легко окисляемыми катионами переходных металлов типа Mo^0 , Re^{1+} , Cu^{1+} , Fe^{2+} , Ti^{3+} , Ru^{2+} и т. д. часто имеют низкоэнергетические полосы поглощения, обусловленные переходами ПЗМЛ. Ясно, что такое поглощение должно происходить при более низких энергиях, чем внутрелигандные переходы $\pi-\pi^*$, в противном случае полосы переноса заряда будут маскироваться.

Если связь имеет преимущественно ионный характер, то в общем случае следует ожидать, что при уменьшении координационного числа переходы ПЗМЛ будут испытывать голубой сдвиг, а переходы ПЗЛМ – красный [2]. Однако хорошо известно, что при уменьшении координационного числа наблюдается тенденция к повышению степени ковалентности химической связи, так как для достижения электронейтральности степень переноса заряда с каждого из лигандов повышается при уменьшении их числа. Например, в комплексах с электронной конфигурацией d^0 энергии ПЗЛМ [17] равны: $[\text{TiCl}_6]^{2-}$ ($25\,000\text{ см}^{-1}$) < TiCl_4 ($35\,600\text{ см}^{-1}$); $[\text{TiBr}_6]^{2-}$ ($21\,800\text{ см}^{-1}$) < TiBr_4 ($29\,500\text{ см}^{-1}$); $[\text{TiI}_6]^{2-}$ ($12\,100$, $14\,300\text{ см}^{-1}$) < TiI_4 ($19\,600\text{ см}^{-1}$), то есть при уменьшении координационного числа от шести до четырех энергия ПЗЛМ $\text{X}-\text{Ti}^{4+}$ увеличивается. Следует отметить, что в жидком TiCl_4 степень ковалентности связи $\text{Ti}-\text{Cl}$ будет выше, чем в солеподобном анионе $[\text{TiCl}_6]^{2-}$ [2]. Следовательно, в перечисленном выше ряду на катионе металла уменьшается положительный заряд, а на анионе хлора – отрицательный, то есть анион хлора становится более положительным. При этом верхние орбитали хлора становятся более стабильными, а нижние орбитали катиона металла – менее стабильными, что и приводит к указанной последовательности, то есть наблюдаемому голубому сдвигу полос в спектрах поглощения.

В биядерных комплексах $(\text{ML}_x)_2$ может существовать взаимодействие металл-металл [2]. Если это взаимодействие сильное, то его можно обнаружить с помощью магнитных измерений за счет обнаружения антиферро- или ферромагнитных состояний [18]. Сильное взаимодействие между металлами приводит к взаимодействию орбиталей соседних катионов металла. Оно может быть либо таким слабым, что наблюдать его невозможно, либо может давать новые характеристические полосы поглощения в спектре. Формальная связь между катионами металла может и не возникать, но есть биядерные металлические комплексы с формальной валентностью, равной нулю, которые могут давать спектры, характерные для взаимодействия металл-металл.

Отметим, что если два комплекса ML_4 повернуть на 45° , то в образующейся скошенной конфигурации перекрывание «ху» орбиталей исчезает. Последовательность энергетических

уровней, показанная на рис. 11, зависит от координационного числа моноядерного фрагмента (в особенности от наличия или отсутствия аксиального взаимодействия) и от расстояния между двумя атомами металла [2]. Для больших расстояний и особенно для больших d^n -конфигураций только σ -взаимодействие (орбиталь z^2 , ось «z») может оказаться преобладающим. Если принять последовательность $\sigma < \pi < \delta$, то электронные конфигурации с общим числом электронов, равным семи (например, d^3-d^7), восьми или девяти, будут иметь по крайней мере один электрон на δ -орбитали и одну вакансию на δ^* -орбитали. В этом случае следует ожидать, что низшим $d-d$ -переходом будет $\delta - \delta^*$, который разрешен как электронный переход и поляризован вдоль оси. Этот переход, наблюдавшийся в большом числе комплексов, был предметом многочисленных экспериментальных и теоретических исследований. Интересно обсудить эти данные в зависимости от конфигураций металлов, образующих комплексы.

В качестве характеристического примера комплексов со связью металл-металл рассмотрим взаимодействие двух эквивалентных плоских комплексов ML_4 с конфигурацией фонарика и осью «z», перпендикулярной плоскости ML_4 в димере ацетата $Cu^{2+} Cu_2(CH_3COO)_4 \cdot 2H_2O$ [2, 19]. Структура этой молекулы показана на рис. 12 и имеет форму фонарика. Природа возникновения антиферромагнетизма в димере ацетата Cu^{2+} и в многочисленных димерах с подобной структурой обсуждалась в течение не одного десятка лет [19, 20]. Например, как учесть прямое взаимодействие z^2 -орбиталей каждого атома М вдоль оси связи «z», которое приводит к появлению σ -орбиталей связывающих и разрыхляющих (σ^*), преобразующихся как a_{1g} и a_{2u} , соответственно, в группе симметрии D_{4h} (рис. 11). Оставалось неясным к чему приводит взаимодействие между заполненными xz и yz -орбиталями, приводящее к появлению пары π -орбиталей (π -связывание); преобразующихся как e_u для связывающих, и как e_g – для разрыхляющих орбиталей. Оставалось также неясным, что дает учет δ -связывания при взаимодействии xz -орбиталей, которые образуют связывающую орбиталь b_{2g} , а δ^* -разрыхляющее взаимодействие дает орбиталь b_{1u} (рис. 11). Орбитали x^2-y^2 и s обычно не рассматривают, хотя они сильно взаимодействуют между собой через орбитали лигандов.

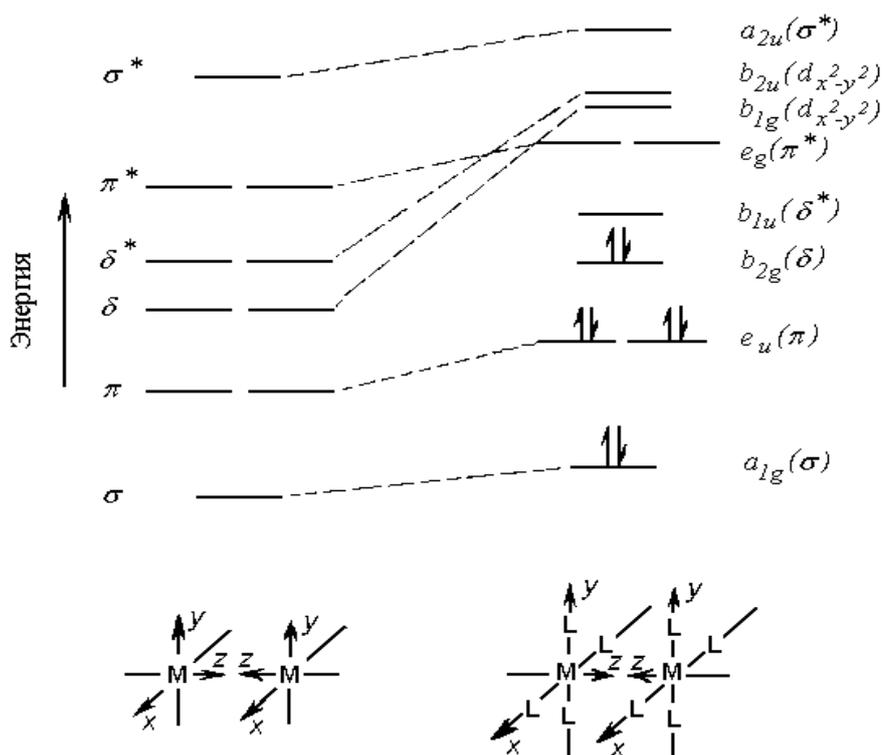


Рис. 11. Относительные энергии молекулярных d -орбиталей фрагментов M_2 (слева) и M_2L_8 (справа) с распределением электронов для случая d^4-d^4 .

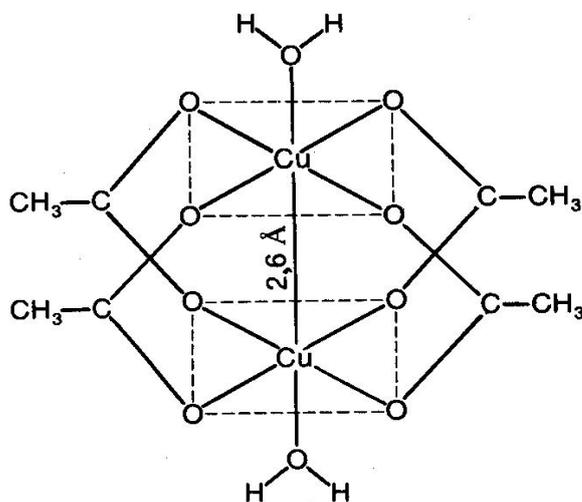


Рис. 12. Структура димера $Cu_2(CH_3COO)_4 \cdot 2H_2O$.

В [2, 20] было показано, что спектр поглощения ацетата Cu^{2+} состоит из широкой полосы поглощения вблизи $14\,285\text{ см}^{-1}$ (полоса I) и полосы поглощения около $27\,030\text{ см}^{-1}$ (полоса II). Авторы [20] пришли к заключению, что полоса I – это $d-d$ -переход, обусловленный переходом электрона с d_{xz} , d_{yz} на $d_{x^2-y^2}$ -орбиталь катиона Cu^{2+} . Полоса поглощения при $27\,000\text{ см}^{-1}$ в ближней УФ-области обусловлена переносом заряда

лиганд-металл с *p*-орбиталями кислорода на вакантные уровни $d_{x^2-y^2}$ катиона Cu^{2+} [20]. «Естественным» переходом является переход с орбитали p_x в плоскости «ху» CuO_4 на $d_{x^2-y^2}$. Известно большое число биядерных комплексов Cu^{2+} , и в спектре поглощения многих из них имеется полоса поглощения вблизи $27\,000\text{ см}^{-1}$ и такое поглощение часто считают характеристическим для биядерных комплексов Cu^{2+} [2]. Обнаружение такого поглощения в многочисленных медь-оксидных катализаторах [21] обоснованно рассматривается как индикатор образования оксидных димерных кластеров меди.

Одним из примеров слабого обменного взаимодействия между катионами Cu^{2+} в солях может служить $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. В сульфате меди катионы Cu^{2+} находятся в почти идеальной октаэдрической координации и энергия *d-d*-перехода равна $12\,000\text{ см}^{-1}$. Из спектров ЭПР видно [19], что для соли $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ проявляется слабое обменное взаимодействие между катионами Cu^{2+} , о чем свидетельствует отсутствие СТС спектров ЭПР – так называемое обменное сужение спектров ЭПР.

Таким образом, электронное состояние различных *d*-катионов и особенности взаимодействия *d*-катионов друг с другом могут весьма детально изучаться методом электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО). Рассмотренные нами примеры некоторых комплексов катионов *d* металлов являются иллюстрацией как сложности интерпретации спектров ЭСДО, так и надежности проявления в них полос поглощения, обусловленных взаимодействием катионов между собой.

В таблицах 1 и 2 приведены значения положения максимумов полос поглощения, которые могут проявляться в спектрах растворов, использованных для приготовления катализаторов. Эти таблицы можно использовать для первичной оценки спектральной информации. Далее рекомендуется изучать оригинальную литературу по спектрам соответствующих комплексов.

Таблица 1. Значения энергий полос поглощения (см^{-1}) d-катионов в часто встречающихся в литературе степенях окисления [2].

№	Катион	Электронная конфигурация	Координационное число	Координационное окружение		
				H ₂ O	NH ₃	Cl ⁻
1	Cu ²⁺	d ⁹	6	12500	16400	
2	Ni ²⁺	d ⁸	6	13800(2), (15200)*, 25300(5)	17500(5), 28200(6)	12700, 13600, 22600
			4			14200(160) 15200(160) (19800)*
3	Co ²⁺	d ⁷	6	(16000)*, 19400(4,6)	21100(8)	13300, 17150, 17350
			4		16000, 18000, 19200	14300, 14900
	Co ³⁺	d ⁶	6	12500, 16500, 24700	13000(0,2) 21200(56), 29550(46)	
4	Fe ²⁺	d ⁶	6	10400		7500
5	Rh ³⁺	d ⁶	6	25500(47), 32800(55)	32800(134) 39200(101)	14700(3), 19300(102) 24300(82)
6	Fe ³⁺	d ⁵	6	12600, 18500, 24300, 24600		15600, 16300, 18800, 20100, 22400
7	Mn ²⁺	d ⁵	6	18700, 23120, 24960, 27980, 29750, 32960		21250, 22235, 23020, 26080, 26710, 27770
8	Ru ³⁺	d ⁵	6	16670, 25510(40)	23000, 30000(50)	12020, 16000(26), 17870(38), 19230(23), 21730(44), 23560(34)
9	Mn ³⁺	d ⁴	6	21000(5)		17540, 22400
10	Cr ³⁺	d ³	6	15000(2), 17400(13), 24600(15), 37800(4)	15300, 21550(30), 28500(27)	13150, 13700, 18900

* - Полоса поглощения, представленная в скобках, из-за низкой интенсивности наблюдается редко.

Таблица 2. Значения энергий полос поглощения соединений, входящих в состав катализаторов или используемых при их приготовлении.

№	Соединение	Степень окисления катиона	Полосы поглощения катионов, см ⁻¹
1	NiO/MgO	Ni ²⁺ _{Oh}	13500, 14900, 24600
2	[Pt(NH ₃) ₄]Cl ₂	Pt ²⁺ _{D4h}	34800, 42100, 46080
3	[Pd(NH ₃) ₄]Cl ₂	Pd ²⁺ _{D4h}	(27500)*, 33000, 35800
4	α-Co(OH) ₂	Co ²⁺ _{Oh}	18500, 20000, 21000
5	β-Co(OH) ₂	Co ²⁺ _{Oh}	18800
6	γ-Co(OH) ₂	Co ²⁺ _{Td}	14500, 15000, 16000
7	Co ₃ O ₄	Co ²⁺ _{Td} , Co ³⁺ _{Oh}	14400 – 15000, 24600 – 29500
8	Co ₂ SiO ₄	Co ²⁺ _{Oh}	13000, 18000
9	Ti/Al ₂ O ₃	Ti ³⁺ _{Oh}	(17720)*, 17870
10	Cr/Al ₂ O ₃	Cr ³⁺ _{Oh}	14430(5), 18000(40), 24600(60), (39000)*

* - Полоса поглощения, представленная в скобках, из-за низкой интенсивности наблюдается редко.

Список литературы к разделу 2.3

1. Драго Р. Физические методы в химии / Ч. 2. Пер. с англ. Отв.ред. О.А.Реутов. – Москва: Мир, 1981. – 456 с.
2. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений / Ч. 2. Пер. с англ. Отв.ред. А.Ю.Цивадзе. – Москва: Мир, 1987. – 445 с.
3. Файн В.М., Ханин Я.И. Квантовая радиофизика. – Москва: Советское радио, 1965. – 607 с.
4. Теория кристаллического поля и оптические спектры примесных ионов с незаполненной d-оболочкой / С.В.Вонсовский, С.В.Грум-Гржимайло, В.И.Черепанов и др. – Москва: Наука, 1969. – 180 с.
5. Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. – Ленинград: Химия, 1986. – 288 с.
6. Хейне В. Теория групп в квантовой механике. – Москва: Иностранная литература, 1963. – 522 с.
7. Griffith J.S. The Theory of Transition Metal Ions. – Cambridge: University Press, 1961. – 455 p.
8. Bethe H. Term aufspaltung in Kristallen // Ann. Phys. – 1929. – Vol. 395, № 2. – P. 133–208.
9. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия / Ч. 1. Пер. с англ. Отв.ред. К.В.Астахов. – Москва: Мир, 1969. – 224 с.
10. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. – Ростов-на-Дону: Феникс, 1997. – 560 с.
11. Herritsen H.J., Lewis H.R. Paramagnetic Resonance of V⁴⁺ in TiO₂ // Phys. Rev. – 1960. – Vol. 119, № 3. – P. 1010–1012.
12. ЭПР ионов Cu²⁺ в TiO₂. Два состояния ионов Cu²⁺ в рутиле. / Э.Г.Исмаилов, З.Г.Зульфугаров, Н.Г.Максимов, В.Ф.Ануфриенко // ДАН СССР. – 1979. – Т. 244, № 2. – С. 392–395.

13. Synthesis and characterization of PILCs with single and mixed oxide pillars prepared from two different bentonites. A comparative study / P.Canizares, J.L.Valverde, M.R.Sum Kou et.al. // *Micropor. Mezopor. Materials.* – 1999. – Vol. 29, № 3. – P. 267–281.
14. Van erk W., Haas C. Optical Absorption of VI_2 // *Phys. Status Solidi B.* – 1975. – Vol. 71, № 2. – P. 537–546.
15. Jorgensen C.K. Absorption spectra and chemical bonding in complexes. – Oxford: Pergamon Press, 1962. – 265 p.
16. Jorgensen C.K. Orbitals in atoms and Molecules. – London: Academic Press, 1962. – 354 p.
17. Miller A., Diemann E., Jorgensen C.K. Electronic Spectra of Tetrahedral Oxo-, Thio- and Seleno Complexes Formed by Elements of the Beginning of the transition Groups // *Struct. and Bond.* – 1973. – Vol. 14. – P. 23–47.
18. Селвуд П. Магнетохимия / Пер. с англ. Отв.ред. А.Б.Нейдинг. – Москва: Ин. Лит., 1958. – 458 с.
19. Яблоков Ю.В., Гаврилов В.В., Романенко Л.Н. Парамагнитный резонанс обменно-связанных пар в карбоксилатах меди // *Радиоспектроскопия: Сб. науч. тр.* – Москва, 1973. – С. 31–75.
20. Dubicki L. The electronic spectrum of binuclear copper acetate monohydrate // *Aus. J. Chem.* – 1972. – Vol. 25, № 6. – P. 1141–1149.
21. Исследование состояния катионов переходных металлов в цеолитах спектроскопическими методами / В.Ф.Ануфриенко, Н.Г.Максимов, В.Г.Шинкаренко А.А.Давыдов, Ю.А.Лохов, Н.Н.Бобров, К.Г.Ионе // *Применение цеолитов в катализе.* – Новосибирск, 1977. – С. 113–154.

2.4. Примеры исследования катализаторов методом УФ-Вид спектроскопии

Катализаторы, содержащие катионы переходных металлов (медь)

Катион Cu^{2+} является одним из самых показательных в плане наибольшего количества различных координационных (рассмотрим: октаэдр, тетраэдр и плоский квадрат) и электронных (изолированное состояние, димеры, цепочки, массивный оксид CuO) состояний. Все перечисленные состояния рассмотрим на примере катионов Cu^{2+} , стабилизированных на носителе – цеолите HZSM-5 – наиболее используемом в области катализа.

Самым распространенным координационным состоянием катионов Cu^{2+} является гексааквакомплекс, в котором шесть молекул воды координируются вокруг одного катиона Cu^{2+} и образуют октаэдр (координационное число, КЧ=6). Такая координация в теории кристаллического поля называется октаэдрической. В зависимости от лигандов первой координационной сферы, например, молекул воды, OH-групп или просто атомов кислорода, образующих кислородный каркас носителя, к названию координации обычно добавляют слово «кислородная».

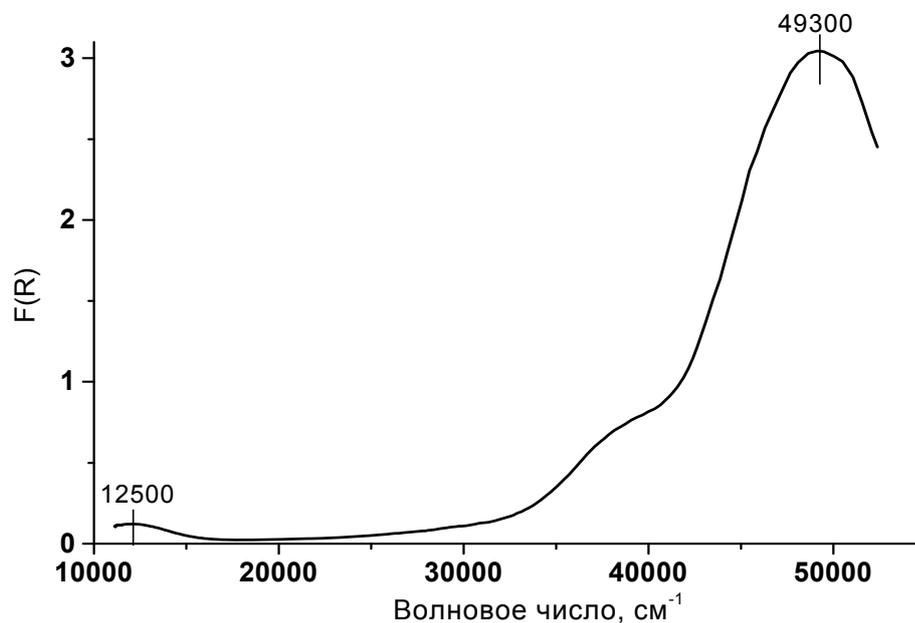


Рис. 13. ЭСДО HZSM-5 цеолита, модифицированного катионами Cu^{2+} .

Таким образом, говоря о координации меди в гексааквакомплексе, произносят следующее: катионы Cu^{2+} находятся в октаэдрической кислородной координации (общепринятое обозначение $\text{Cu}^{2+}_{\text{oh}}$). В ЭСДО катионы $\text{Cu}^{2+}_{\text{oh}}$ характеризуются относительно широкой полосой поглощения в видимой области с максимумом при 12 500 cm^{-1} (рис. 13),

обусловленной $d-d$ -переходом ${}^2T_{2g}-{}^2E_g$ катионов Cu^{2+} в октаэдре. Катионы Cu^{2+}_{Oh} также обычно характеризуются полосами переноса заряда лиганд-металл (ППЗ L–M) в УФ диапазоне в области $45\ 000\text{ см}^{-1}$ и выше, при этом в зависимости от исходной соли Cu^{2+} иногда можно, но чаще сложно, выделить хорошо разрешенный максимум ППЗ L–M. Следует отметить, что поглощение в области $35\ 000-42\ 000\text{ см}^{-1}$ обусловлено собственным поглощением цеолита в данном диапазоне измерений прибора.

Ярким примером проявления в ЭСДО тетраэдрической кислородной координации катионов Cu^{2+} (общепринятое обозначение Cu^{2+}_{Td}) является $CuAl_2O_4$ (алюминат меди) со структурой шпинели, в которой катионы Cu^{2+} находятся в тетраэдрических, а катионы Al^{3+} в октаэдрических позициях, при этом бóльшая часть тетраэдрических и октаэдрических позиций в структуре шпинели остается свободными. Шпинели бывают двух типов – прямые и обращенные. В случае обращенной шпинели часть катионов Cu^{2+} из тетраэдрических позиций переходит в октаэдрические, а часть катионов Al^{3+} из октаэдрических переходит в тетраэдрические. В зависимости от катиона d -металла степень обращенности такой структуры шпинели варьируется от 10 до 30 %.

На рис. 14 представлен ЭСДО $CuAl_2O_4$ со структурой шпинели, для которого в инфракрасной области спектра наблюдается пара полос поглощения при $6\ 500\text{ см}^{-1}$ и $7\ 300\text{ см}^{-1}$, в видимой области проявляется полоса поглощения с максимумом при $14\ 000\text{ см}^{-1}$ и более интенсивная полоса поглощения с центром при $22\ 500\text{ см}^{-1}$, а также в ультрафиолетовом диапазоне самая интенсивная из всех выше перечисленных полос поглощения с максимумом при $37\ 000\text{ см}^{-1}$. Пара полос в ИК области (при $6\ 500\text{ см}^{-1}$ и $7\ 300\text{ см}^{-1}$) и широкая полоса с максимумом при $22\ 500\text{ см}^{-1}$ относятся к $d-d$ -переходу и ППЗ L–M катионов Cu^{2+}_{Td} , стабилизированных в тетраэдрических позициях в алюминате меди со структурой шпинели. Отметим, что интенсивность полос поглощения при $6\ 500\text{ см}^{-1}$ и $7\ 300\text{ см}^{-1}$ для лучшего представления спектра была увеличена в 10 раз. Полосы поглощения при $14\ 000\text{ см}^{-1}$ и $37\ 000\text{ см}^{-1}$ относятся к $d-d$ -переходу и ППЗ L–M катионов Cu^{2+}_{Oh} . При этом следует отметить, что по сравнению с гексааквакомплексом катионов Cu^{2+} в ЭСДО $CuAl_2O_4$ наблюдается смещение полосы поглощения, обусловленной $d-d$ -переходом катионов Cu^{2+}_{Oh} с $12\ 500\text{ см}^{-1}$ (рис. 13) до $14\ 000\text{ см}^{-1}$ (рис. 14), поскольку в гексааквакомплексе Cu^{2+} учитывалось влияние только первой координационной сферы лигандов, а в случае $CuAl_2O_4$ во второй координационной сфере находятся катионы Al^{3+} , о влиянии которых на центральный катион Cu^{2+} в октаэдре указывает смещение полосы поглощения на $1\ 500\text{ см}^{-1}$ (синий сдвиг), обусловленной $d-d$ -переходом катионов Cu^{2+}_{Oh} .

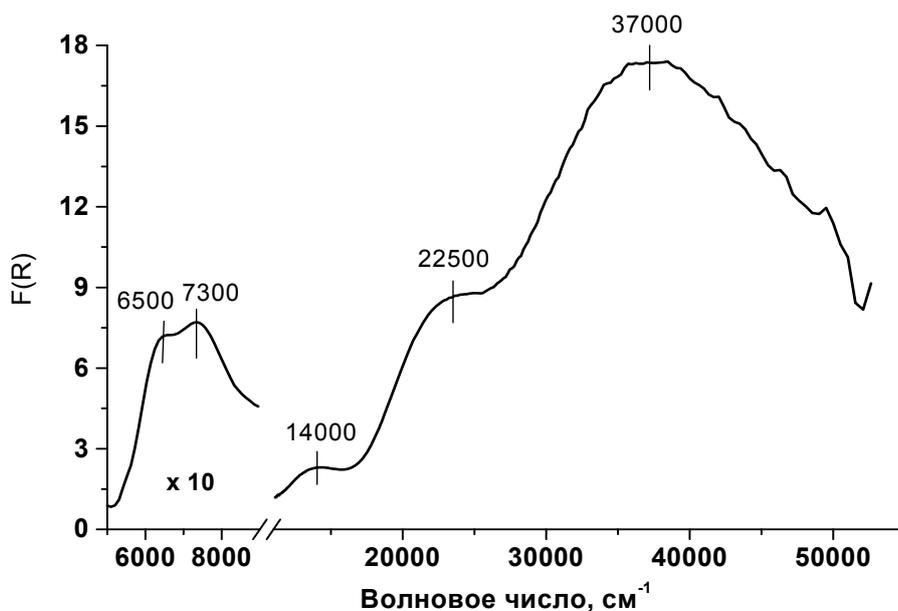


Рис. 14. ЭСДО CuAl_2O_4 .

Третьим координационным состоянием катионов Cu^{2+} , встречающимся в гетерогенных катализаторах, является плоскоквадратная кислородная координация, о наличии которой свидетельствует появление в ЭСДО относительно интенсивной полосы поглощения в области $28000\text{--}29000\text{ см}^{-1}$, которую приписывают ППЗ L–M катионов Cu^{2+} в плоскоквадратной кислородной координации. Обычно такая ППЗ L–M для катионов Cu^{2+} в плоскоквадратной кислородной координации наблюдается в ЭСДО димеров Cu^{2+} , поскольку в изолированном состоянии для катионов Cu^{2+} в кислородном окружении очень сложно организовать плоский квадрат. Обычно удаляя 5-ый и 6-ой лиганды, находящиеся в аксиальной плоскости, из первой координационной сферы, представляющей собой кислородный октаэдр вокруг катионов Cu^{2+} в системе, энергетически выгоднее перестроиться в тетраэдрическую кислородную координацию, чем оставаться в метастабильной плоскоквадратной координации. При увеличении количества слоев и увеличении длины таких димеров можно перейти в разряд кластеров. При переходе к трехмерной системе получим оксид CuO в чистом виде (рис. 15), характеризующаяся наличием в ЭСДО двух широких полос поглощения в видимой области от $10\ 000\text{ см}^{-1}$ до $25\ 000\text{ см}^{-1}$, обусловленных $d-d$ -переходом катионов $\text{Cu}^{2+}_{\text{Oh}}$ и в УФ области спектра также наблюдается широкая полоса поглощения в диапазоне $26\ 000\text{--}50\ 000\text{ см}^{-1}$ с более выраженным максимумом при $34\ 500\text{ см}^{-1}$ по сравнению с видимой областью.

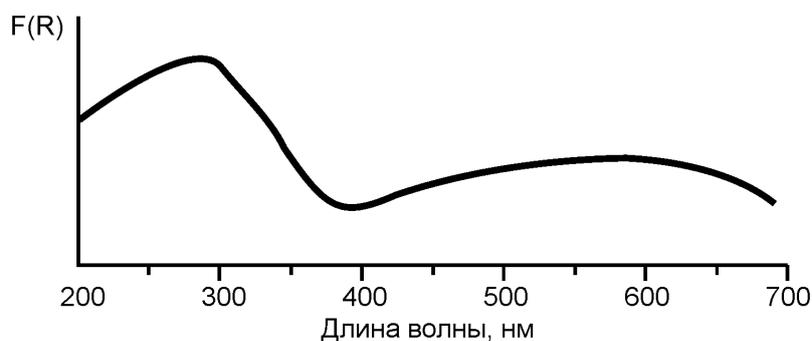


Рис. 15. ЭСДО CuO.

[Yuhai Hu, Lin Dong, Mingmin Shen, Dong Liu, Jun Wang, Weiping Ding, Yi Chen / Influence of supports on the activities of copper oxide species in the low-temperature NO C CO reaction // Applied Catalysis B: Environmental Vol. 31 (2001) P. 61–69].

Самым экзотическим состоянием катионов Cu^{2+} являются линейные цепочки меди типа $-\text{O}^{2-}-\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}-$ (рис. 16), которые удалось обнаружить методом ЭСДО авторам [В.Ф.Ануфриенко, С.А.Яшник, Н.Н.Булгаков, Т.В.Ларина, Н.Т.Васенин, З.Р.Исмагилов/ Исследование линейных оксидных структур меди в каналах цеолита ZSM-5 методом ЭСДО // ДАН. – 2003. – Т. 392, № 1. – С. 67–71.] после обработки Cu/ZSM-5 образца в вакууме при температуре 150°C в течение 1 часа. Для прокаленного в вакууме образца в видимой области спектров ЭСДО наблюдается четыре полосы поглощения: 18 200, 19 300, 20 800 и $22\,900\text{ см}^{-1}$.

Следует отметить, что в работе [С.А.Яшник, В.Ф.Ануфриенко, В.А.Сазонов, З.Р.Исмагилов, В.Н.Пармон / Низкотемпературная активация оксида азота на катализаторах Cu-ZSM-5 // Кинетика и катализ. – 2012. – Т. 53, № 3. – С. 377–388.] было показано, что после адсорбции молекулярного кислорода на подобный образец после термовакuumной обработки картина спектров ЭСДО (рис. 7) резко изменяется. В видимой области ЭСДО исчезают четыре полосы поглощения, характерные для линейных цепочек меди типа $-\text{O}^{2-}-\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}-$ (рис. 16) и наблюдается одна симметричная полоса поглощения с центром при $22\,500\text{ см}^{-1}$, соответствующая межвалентному переходу $\text{Cu}^{2+} \dots \text{Cu}^{1+}$, который проявляется вследствие частичного восстановления катионов Cu^{2+} до состояния Cu^{1+} после прокаливания в атмосфере кислорода термовакuumированного Cu-ZSM-5 образца (рис. 17). При этом часть катионов меди при разрушении структур типа $-\text{O}^{2-}-\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}-$ стабилизируется в виде плоскоквадратных оксидных кластерных структур Cu^{2+} , характеризующихся наличием в ЭСДО полос переноса заряда металл-лиганд в области $28\,500\text{--}30\,000\text{ см}^{-1}$ (рис. 17), о которых мы упоминали выше.

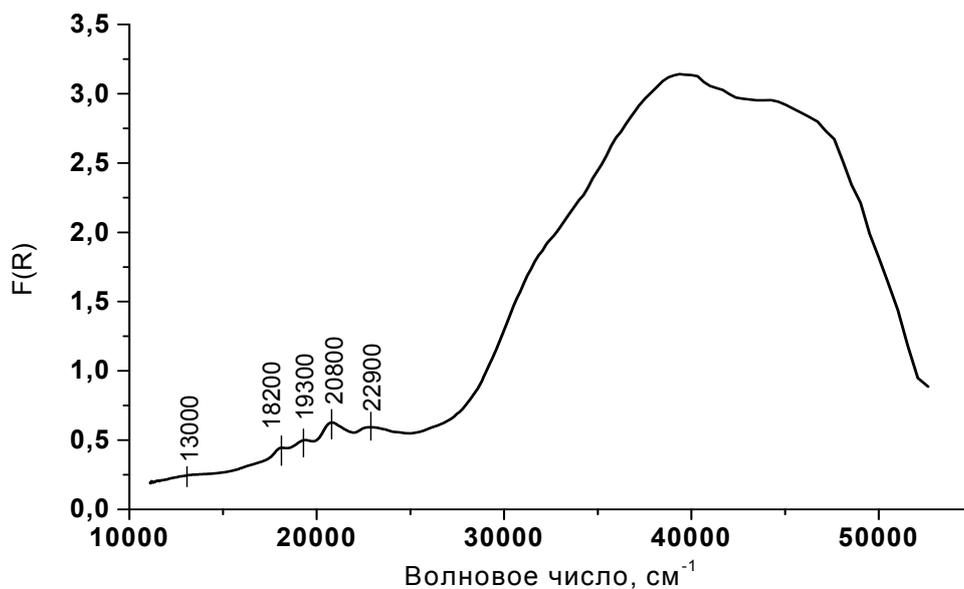


Рис. 16. ЭСДО линейных цепочек меди типа $-O^{2-}-Cu^{2+}-O^{2-}-Cu^{2+}-O^{2-}$, стабилизированных на HZSM-5 цеолите после термообработки в вакууме.

Следует отметить, что все представленные образцы Cu-ZSM-5 цеолита (рис. 13, 16 и 17) отличаются друг от друга как способом нанесения, так и условиями приготовления образцов. Авторы работ использовали разные концентрации аммиачных или водных растворов хлорида, ацетата или нитрата Cu^{2+} , поэтому не стоит искать в ЭСДО образцов (рис.13, 16 и 17) какой-либо зависимости между последовательным исчезновением одних состояний меди и возникновением других. При синтезе этих трех образцов также использовали цеолит HZSM-5 с разным модулем (отношение Al_2O_3/SiO_2). При этом в каждом образце Cu-ZSM-5 всегда содержатся изолированные катионы Cu^{2+} в октаэдрической кислородной координации (рис. 13, п.п. 12 500 cm^{-1}). На изолированные катионы Cu^{2+} (рис. 13) оказывают существенное влияние различные обработки Cu-ZSM-5 образца (прокаливание в вакууме (рис. 16) или в атмосфере кислорода (рис. 17)) и в ЭСДО наблюдается смещение полосы поглощения катионов Cu^{2+} в октаэдрической кислородной координации до 13 000 cm^{-1} (рис. 16) и далее до 14 000 cm^{-1} (рис. 17), что свидетельствует о тетрагональном искажении октаэдра вокруг катионов Cu^{2+} .

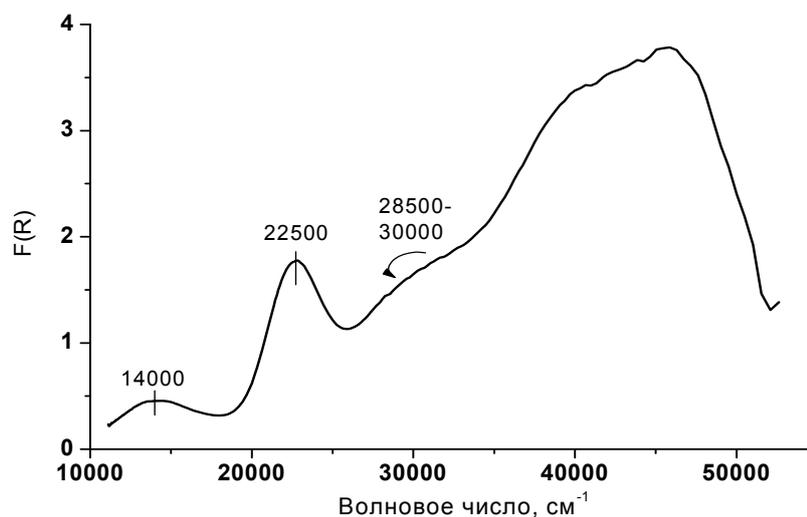


Рис. 17. ЭСДО Cu-HZSM-5 образца после адсорбции молекулярного кислорода.

Таким образом, на основании подробного анализа представленных выше данных можно сделать вывод, что метод ЭСДО позволяет идентифицировать самые распространенные и некоторые экзотические координационные состояния катионов Cu^{2+} , стабилизированных в массивных и нанесенных кислородсодержащих (оксидных) системах.

2.5. Спектры органических соединений

Применение спектроскопии в УФ и видимой областях спектра основано на поглощении электромагнитного излучения соединениями, содержащими хромофорные (например, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$) и ауксохромные (OCH_3 , OH , NH_2 и др.) группы (рис. 18). Поглощение излучения связано с возбуждением электронов σ -, π -и n -молекулярных орбиталей из основного состояния в возбужденные состояния: $\sigma : \sigma^*$, $n : \sigma^*$, $\pi : \pi^*$ и $n : \pi^*$. Переходы $s : \sigma^*$ находятся в далекой УФ области, например, у парафинов при ~ 120 нм. Переходы $n : \sigma^*$ наблюдаются в УФ области; например, органические соединения, содержащие n -электроны, локализованные на орбиталях атомов O, N, Hal, S, имеют полосы поглощения при длине волны около 200 нм. Линии, соответствующие переходам $\pi : \pi^*$, например, в спектрах гетероциклических соединений, проявляются в области 250-300 нм и имеют большую интенсивность. Полосы поглощения, соответствующие переходам $n : \pi^*$, находятся в ближней УФ и видимой областях спектра; они характерны для соединений, в молекулах которых имеются такие хромофорные группы, как $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{S}$, $\text{N}=\text{N}$. Так, насыщенные альдегиды и кетоны имеют максимумы поглощения при длине волны около 285 нм. Переходы типа $n : \pi^*$ часто оказываются запрещенными, и соответствующие полосы поглощения обладают очень малой интенсивностью.

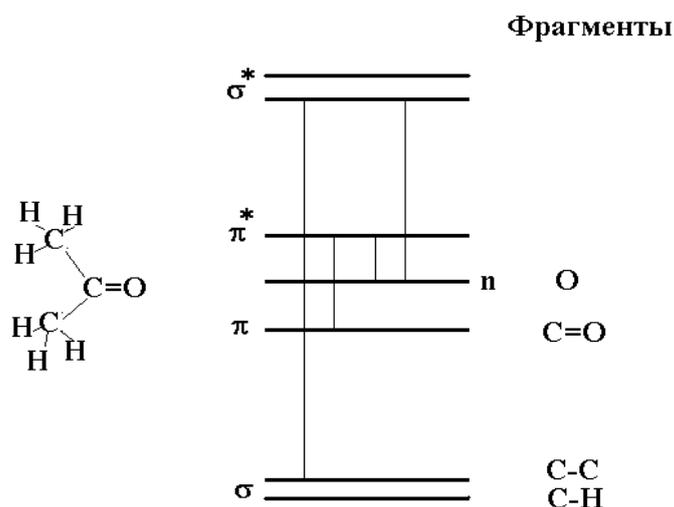


Рис. 18. Схема молекулярных орбиталей и электронных переходов на примере молекулы ацетона.

Переходы типа $\pi : \pi^*$ могут сопровождаться переходом электрона с орбитали, локализованной на одной группе (например, $C=C$), на орбиталь, локализованную на другой группе (например, $C=O$). Такие переходы сопровождаются переносом электрона с одного атома на другой, и соответствующие спектры называются спектрами с переносом заряда. Последние характерны для различных комплексов (например, ароматических соединений с галогенами), интенсивно поглощающих в видимой и УФ областях.

Изолированные, не взаимодействующие между собой хромофоры, в молекуле поглощают независимо. Поэтому очень часто спектры сложных соединений близки к суперпозиции спектров отдельных хромофорных групп. Но в некоторых случаях из-за электронного взаимодействия между отдельными хромофорами аддитивность спектров нарушается.

Применение УФ-вид спектроскопии в гетерогенном катализе для исследования органических веществ весьма ограничено. Этот факт находится в кажущемся противоречии с тем, что применение методов УФ-Вид спектроскопии в изучении поверхностных химических явлений начато задолго до начала применения колебательной спектроскопии. Впервые применение метода ультрафиолетовой спектроскопии было описано в работах Де-Бура в 1931-1932 годах (J.H.de Bour, J.Phys.Chem., 1931, v.14.p.149; 1932.v.18.p.49), и несколько позднее в работах Теренина (А.Н.Теренин, Ж.Ф.Х. 1935, т. 6. с. 189). Применение этого метода было обусловлено его высокой чувствительностью. Далее, с развитием приборных возможностей, метод стали использовать для исследования кислотных катализаторов, как

с точки зрения охарактеризования его кислотности, так и с точки зрения изучения механизмов каталитических реакций.

Применение оптической спектроскопии для изучения кислотности было стимулировано применением индикаторного метода для измерения кислотности концентрированных растворов кислот. Для разбавленных, слабых Бренстедовских кислот в водных растворах она характеризуется константой диссоциации:

$$K_a = [H^+][A^-]/[AH]$$
$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[AH]}$$

Кислотные свойства растворов однозначно определяются величиной pH. Для растворов концентрированных кислот вместо констант диссоциации используется понятие функции кислотности:

$$H_o = pK_{BH} - \lg [BH]/[B]$$

где pK_{BH} – константа диссоциации протонированного основания **B**, $[BH^+]$ – концентрация протонированного основания **B** в растворе исследуемой кислоты, $[B]$ – концентрация не связанного с протоном основания **B**. Функция кислотности есть характеристика способности раствора кислоты протонировать молекулы оснований и реагентов. Это понятие было введено в химию в 40-х годах Гамметом. Определение отношения B/BH^+ в растворах проводилось на основании измерения УФ-Вид спектров растворов кислот, содержащих небольшие концентрации оснований индикаторов. При протонировании этих оснований изменялась окраска растворов. Изменение окраски и концентрации ионизированной и основной формы индикаторов проводили с помощью спектроскопии. В 50-х годах этот подход, на качественном уровне, был введен в практику гетерогенного катализа Уоллингом. В Институте катализа в работах Н.С.Коцаренко и Л.Г.Каракиева (Н.С.Коцаренко, Л.Г.Каракиев, В.А.Дзисько, Кинетика и катализ, 1968, т.9. с.158) для идентификации протонированных форм индикаторов начали использовать УФ-Вид спектроскопию диффузного отражения. При развитии этих работ было установлено, что взаимодействие индикаторов с Бренстедовскими и Льюисовскими центрами образуются комплексы, которые характеризуются разными по положению линиями. Так, например, при адсорбции дифенилкарбинола на Льюисовских центрах наблюдается полоса поглощения в области $30000-36000 \text{ см}^{-1}$, а на Бренстедовских центрах происходит протонирование с образованием карбениевого иона (полоса 22200 см^{-1}). Для другой молекулы зонда – бензальацетофенона – при координации с Льюисовскими кислотными

центрами (ЛКЦ) наблюдается смещение полосы при 33700 см^{-1} в область низких частот до 24400 см^{-1} . Объяснение наблюдаемых фактов было достаточно простым: протонирование приводит к образованию незанятой p-орбитали, и в соответствии со схемой наблюдается π - n переход.

Далее, в конце 70-х годов, от способа охарактеризования кислотных центров на поверхности катализаторов с помощью индикаторного метода отказались, поскольку проф. Холлом (США) было однозначно доказано, что основания-индикаторы, используемые для определения H_0 , адсорбируются необратимо, а не в равновесных условиях, что является ключевым моментом для измерения функции кислотности.

Использование метода УФ-Вид спектроскопии для изучения форм адсорбции органических молекул было приостановлено по другой причине. В 60 -70-х годах активно исследовались реакции превращения олефинов на кислотных катализаторах. Часто после каталитических испытаний катализаторы становились ярко окрашенными. Появление яркой окраски вначале было интерпретировано как появление карбениевых ионов. Однако анализ электронной структуры таких ионов (см. рис. 18а), показывает, что полосы, отвечающие этим ионам, должны наблюдаться в вакуумном УФ-диапазоне.

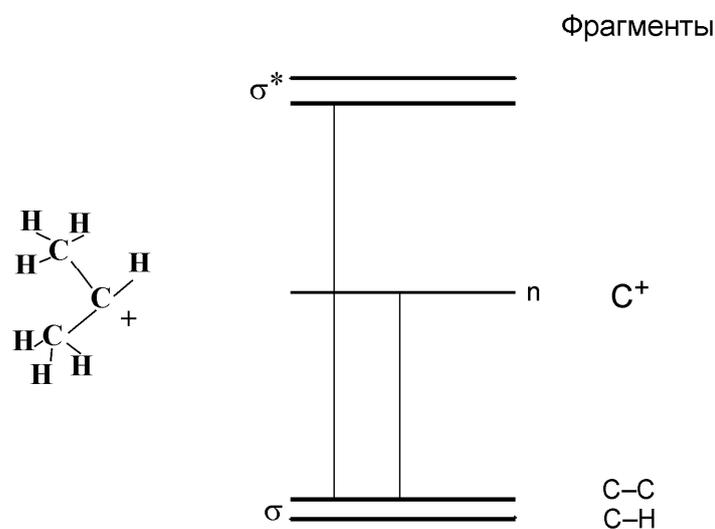


Рис. 18 а. Схема электронных уровней алкенильного карбениевого иона.

В соответствии с этой схемой в спектрах можно ожидать появление перехода σ - n , который должен лежать в диапазоне 50000 - 60000 см^{-1} . В УФ-спектрах реальных алюмосиликатных (цеолитных) катализаторах наблюдали полосу поглощения при 32000 см^{-1} . С ростом времени пребывания катализатора в реакционной среде эта полоса исчезала, и появлялись полосы в области 21000 - 23000 см^{-1} . При последующем контакте с атмосферой или парами воды в спектрах появлялась полоса около 15000 см^{-1} , которая и

давала яркую окраску катализатору. Все эти превращения в дальнейшем были интерпретированы как накопление полиеновых продуктов, которые при протонировании могут давать характерные полосы при $21000-23000\text{ см}^{-1}$, а при контакте с атмосферой давать катион-радикалы (полоса 15000 см^{-1}). Оценка концентрации этих продуктов давала величину 10^{15} молекул/г катализатора, что на 3-4 порядка меньше числа потенциальных активных центров (кислотных центров). Вероятно, обнаруженные соединения являются продуктами процессов образования кокса и не имеют отношения к механизму каталитического превращения олефина. Однако, и такая информация по формам адсорбции молекул на поверхности оказывается недостаточно полезной, так как интерпретация полученных данных без привлечения данных других методов для УФ-Вид спектроскопии невозможна. Однозначное отнесение полосы поглощения в УФ спектре возможно только в том случае, если известно следующее:

- 1 - Известно, что на поверхности присутствует только одно химическое соединение (или 2-3 известных соединения).
- 2 - Известен его химический состав.

Во всех остальных случаях интерпретация практически невозможна, так как, в отличие от ИК-спектроскопии в УФ-Вид-спектрах полосы имеют ширину $2000-5000\text{ см}^{-1}$, и если полосы перекрываются, а число возможных компонент неизвестно, то вариантов отнесения наблюдаемых максимумов может быть очень много.

Вследствие этого обстоятельства, данных по УФ-спектрам адсорбированных молекул в литературе очень мало, и этими данными сложно воспользоваться для интерпретации собственных результатов.

2.6. Спектроскопия металлов (Плазмонный резонанс)

В последнее десятилетие, когда в моду вошло понятие наночастиц, появились работы, в которых свойства наночастиц исследуют с помощью оптической спектроскопии. Основой для таких исследований являются закономерности взаимодействия электромагнитного излучения с поверхностью металлов (металлических частиц). Если электромагнитная волна (λ_1) падает на металлическую частицу, то она в объеме металла генерирует колебания электронного газа, совпадающие по длине волны с падающим светом (λ_1), и отражение света можно рассматривать как выход из металла излучения (λ_2) в виде волны (λ_3), рис. 19.

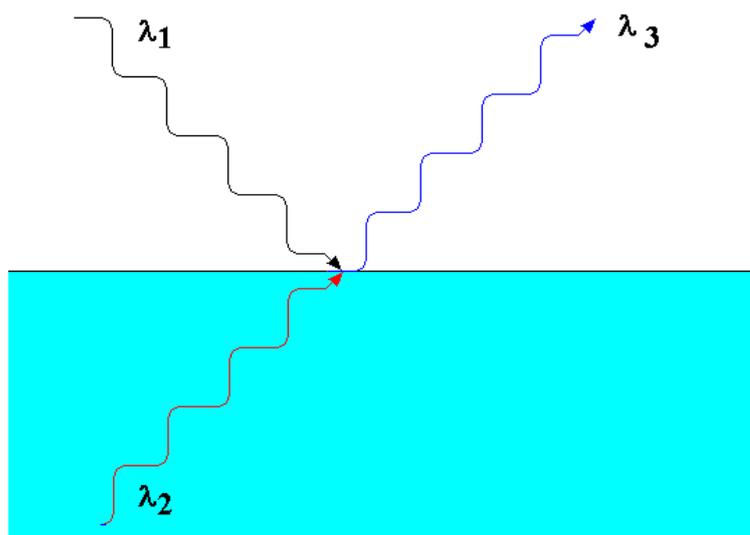


Рис. 19. Схема генерации отраженной волны при отражении света от поверхности металла.

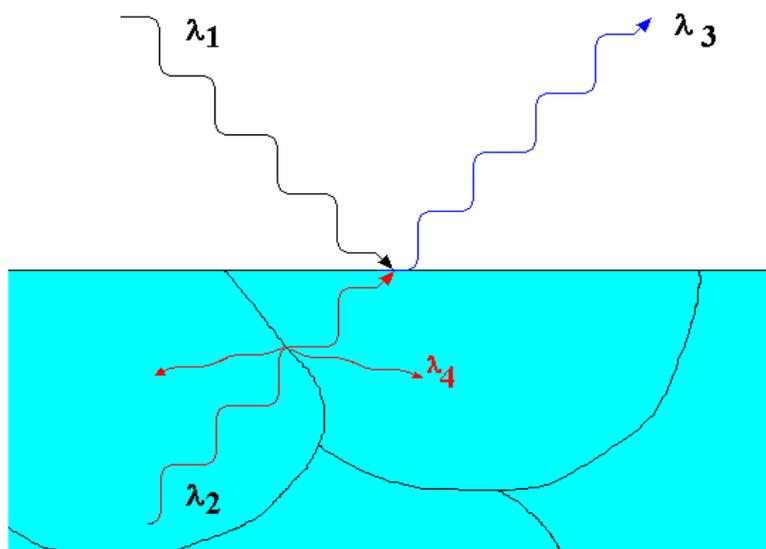


Рис. 20. Схема генерации и поглощения энергии отраженной волны при взаимодействии света с поверхностью металла.

В том случае, когда металл, имеющий доменную структуру, является высокодефектным, то на каждой границе отдельных доменов часть электромагнитного излучения рассеивается, и в результате интенсивность падающего света всегда выше, чем интенсивность отраженного света (рис. 20).

Для малых (нано-) частиц металлов имеет место другая схема взаимодействия с электромагнитным излучением. Длина световых волн в ближнем УФ и Видимом диапазонах составляет 200-700 нм, то есть для наночастиц металлов генерация волн λ_2 невозможна, поскольку размер наночастиц меньше длины волны. Однако, возможны резонансные взаимодействия с колебанием свободных электронов. Одна из моделей поведения свободных электронов проводимости металла состоит в том, что свободные

электроны рассматривают как электронный газ. Для любого газа в замкнутом пространстве возможны условия резонанса, когда внешнее возбуждение соответствующей частоты приводит к существенному усилению интенсивности звуковых волн в этом пространстве. Аналогично – для колебаний электронного газа.

В том случае, когда малые частицы на поверхности располагаются достаточно плотным слоем, когда расстояние между частицами не превышает их диаметра, такой слой ведет себя подобно высокодефектному массивному металлу, в результате чего, происходит поглощение падающего света в широком интервале и наблюдается, так называемое, бесструктурное поглощение света. Таким свойством обладает, например, мелкодисперсное серебро – серебряная чернь.

Металлические частицы благородных металлов: золота, серебра, платины и палладия, а также медные металлические частицы, нанесенные на оксидные носители, находят широкое применение в катализе. Поэтому явление плазмонного резонанса и использование этого явления в катализе будет рассмотрено более подробно.

Теория плазмонного резонанса была разработана Ми еще в начале двадцатого века. Суть этой теории состоит в том, что частота собственных колебаний электронного газа в металле пропорциональна концентрации свободных электронов:

$$\omega_0 = k \times n, \text{ где } n - \text{концентрация свободных электронов.}$$

Частота собственных колебаний вблизи поверхности отличается от частоты собственных колебаний в объеме и может быть представлена следующими простыми выражениями для плоской и сферической поверхностей:

$$\omega_s = \omega_0 \sqrt{3}, \text{ для сферической поверхности и}$$

$$\omega_p = \omega_0 \sqrt{2}, \text{ для плоской поверхности.}$$

Например, для металлического серебра частота ω_0 находится в диапазоне около 45000 см^{-1} , для сферической поверхности ω_s наблюдается около $25000-27000 \text{ см}^{-1}$, а для плоской поверхности ω_p проявляется в области $27000-29000 \text{ см}^{-1}$. Для большинства металлов кроме плазмонного резонанса в УФ и видимой областях спектра наблюдаются также полосы межзонных переходов. Между плазмонным резонансом и межзонными переходами имеет место взаимодействие, которое способно исказить показанные выше простые закономерности. Для крупных частиц металлического серебра полоса межзонных переходов лежит в диапазоне $32000-34000 \text{ см}^{-1}$. При этом, наблюдение объемного резонанса сильно усложняется из-за увеличения ширины соответствующей полосы поглощения. Для крупных (более 20 нм) частиц металлической платины и палладия в спектрах наблюдаются полосы в области $48000-50000 \text{ см}^{-1}$, которые могут быть

соотнесены с полосами плазмонного резонанса или полосами межзонных переходов. Последнее более вероятно, так как концентрация свободных электронов в металлическом серебре для металлов самая большая. Однако, в этом случае непонятен факт понижения этой частоты при уменьшении размеров частиц металла. Таким образом, вопрос об отнесении полосы в области $42000-50000 \text{ см}^{-1}$ для металлической платины и палладия остается открытым.

Особое место в УФ-Вид спектроскопии металлов отводится кластерам, то есть частицам, размер которых лежит в диапазоне 0.5-2 нм. В спектрах таких частиц нельзя наблюдать плазмонный резонанс, так как электронные облака в них отсутствуют, по большому счету такие частицы не могут называться металлическими. Для серебра в литературе имеются многочисленные данные о спектрах кластеров, в том числе и заряженных. Общая тенденция изменения спектров в зависимости от размеров серебряных кластеров достаточно простая: чем больше размер серебряных кластеров, тем больше наблюдается узких полос, смещенных в область низких частот. Для димера Ag^{2+} характерна одна полоса в области 40000 см^{-1} . По мере увеличения числа атомов появляются более низкочастотные полосы, которые постепенно уширяются, сливаясь в широкий контур в области 25000 см^{-1} . Анализ возможных электронных уровней показывает, какие электронные переходы могут быть реализованы для заряженных кластеров металлов. Для отдельных атомов серебра в пламени характерен переход около 30500 см^{-1} , достаточно близкий к межзонному переходу металлического серебра 32000 см^{-1} . На рис. 21 показана возможная схема измерения электронных уровней при увеличении размера кластеров. Из схемы ясно, что при увеличении размера кластера частоты наблюдаемых переходов должны понижаться.

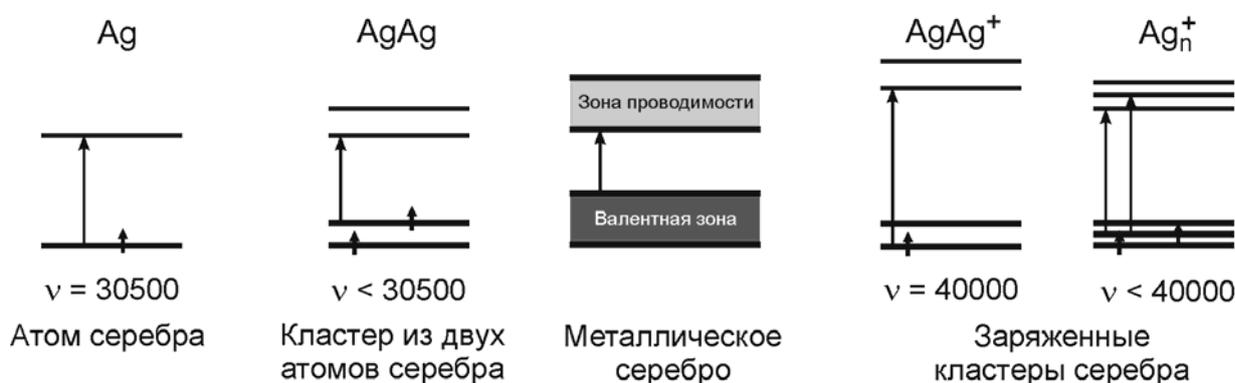


Рис. 21. Схема электронных уровней для заряженных и нейтральных кластеров металлов.

Однако эта схема не позволяет объяснить причину появления низкочастотных полос для кластеров платины и палладия. Для объяснения этого можно попытаться использовать подход, аналогичный теории поля лигандов. Пусть кластер представляет

собой ион платины или палладия, окруженный октаэдром (тетраэдром) атомов той же платины или палладия. В отличие от ионов одновалентного серебра для ионов указанных металлов могут наблюдаться внутриионные *d-d* электронные переходы. Типичные полосы этих переходов для аминных комплексов и платины и палладия лежат в диапазоне 34000-36000 см^{-1} . При этом известно, что частоты этих переходов тем выше, чем более основным является лиганд, с которым связан катион. С точки зрения электронной плотности, атом платины и атом палладия обязаны иметь большую электронную плотность, чем атом азота в аммиаке. Поэтому частоты такого заряженного кластера могут оказаться выше, чем частоты аминных кластеров и поэтому, полосы соответствующих *d-d*-переходов могут наблюдаться в диапазоне 36000-40000 см^{-1} . Далее, если ион окружен не одиночными атомами, а большой группой атомов металла (принимая во внимание, что ближайшее окружение, вероятно, по симметрии остается октаэдрическим), то электронная плотность на ближайших к иону атомах металла будет возрастать. И в целом, с ростом размера кластера, а далее и частицы, частота *d-d*-переходов будет увеличиваться, приближаясь к частоте межзонного перехода, характерного для больших металлических частиц. Таким образом, можно ожидать, что область перехода свойств ансамбля частиц платины или палладия из состояния кластеров в металл определяется появлением в спектрах полосы поглощения выше 42000 см^{-1} . По размерам эта граница находится, вероятно, в диапазоне порядка 5 нм.

2.7. Примеры использования УФ-Вид спектроскопии для охарактеризования металлических катализаторов

Серебряные катализаторы эпоксидирования этилена. В спектрах наночастиц серебра, полученных методом испарения металла электронным пучком (рис. 22), наблюдаются полосы поглощения около 25000, 28500 и 31500 см^{-1} . Размеры частиц серебра в этих образцах составляют порядка 200 нм. Последняя полоса относится к межзонному переходу. А первые две полосы, вероятно, обусловлены плоскими и сфероподобными гранями частиц металла.

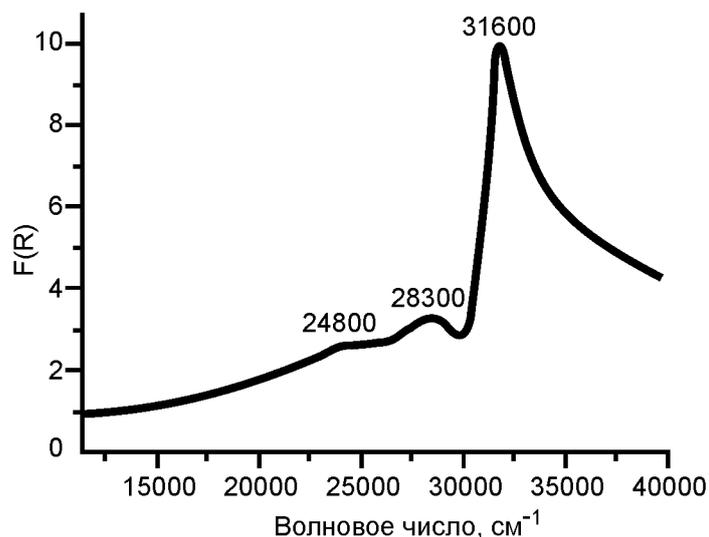


Рис. 22. УФ-Вид спектр диффузного отражения порошка металлического серебра с размерами частиц около 200 нм.

При синтезе нанесенных на оксид алюминия серебряных катализаторов в ряде случаев появляются частицы, которые характеризуются интенсивной полосой в области 25000 см^{-1} , (рис. 23) и размером частиц серебра 20-30 нм. Эти катализаторы практически не проявляют активности в эпоксировании этилена, и селективность образования

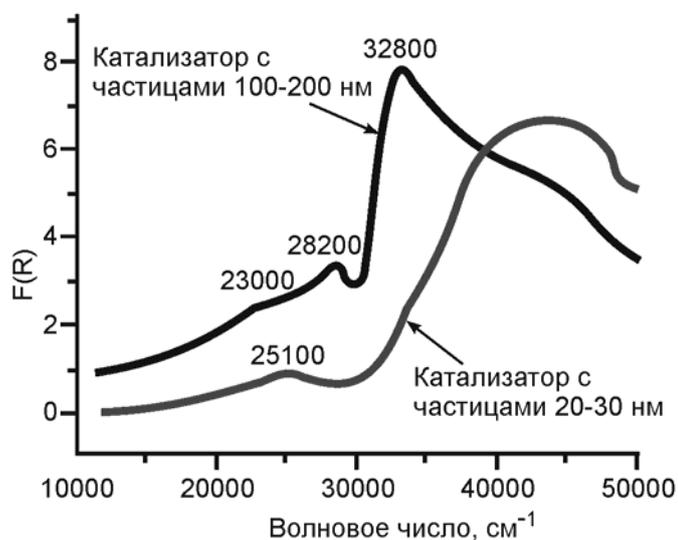


Рис. 23. УФ-Вид спектры серебряных катализаторов эпоксирования этилена.

этиленоксида на них не превышает 50%. Когда получаются образцы, в спектрах которых наблюдаются полосы около 26000, 28000 и $31000\text{-}32000\text{ см}^{-1}$ (рис. 23), и образцы содержат частицы серебра с преимущественными размерами 50-100 нм, они являются активными в эпоксировании, а селективность образования этиленоксида превышает 70%. Таким образом, УФ-Вид спектроскопия является эффективным экспресс-методом охарактеризования свойств серебряных частиц в катализаторах.

Другим положительным примером использования этого метода для исследования металлических частиц на носителях являются палладиевые стекловолоконные катализаторы гидрирования ацетилена. Данный тип катализаторов характеризуется очень низким содержанием палладия (0.02 масс %) и поэтому с помощью практически всех физических методов исследования их изучение затруднено, или полностью невозможно. В УФ-Вид спектрах частицы металлического палладия проявляются достаточно легко. Если спектр приготовленного катализатора характеризуется одиночной интенсивной полосой в области $48000-50000\text{ см}^{-1}$, то на поверхности этого катализатора методом электронной микроскопии можно найти частицы с размерами 30-50 нм, а сам катализатор не проявляет высокой активности в гидрировании ацетилена в этилен и селективность гидрирования ацетилена очень низкая. (Рис. 24).

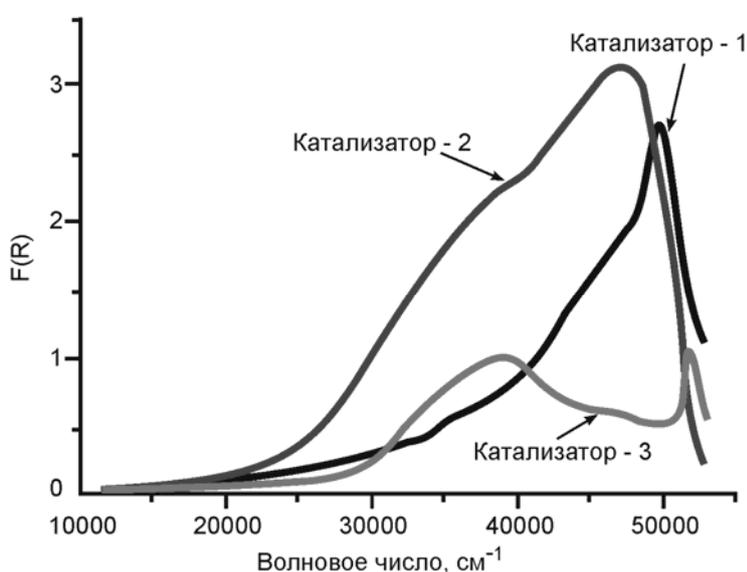


Рис. 24. УФ-Вид спектры катализаторов Pd/стекловолокно.

- 1 – катализатор содержит только частицы палладия с размером 30-50 нм.
- 2 – катализатор содержит частицы с размерами 5-10 нм и с размерами менее 1 нм.
- 3 – катализатор содержит частицы с размером около 1 нм.

Когда катализатор характеризуется частицами 1 нм и 5-10 нм, в спектрах появляются полосы около 38000 и $42000-44000\text{ см}^{-1}$, катализатор активен и селективность гидрирования составляет около 50-60 %. Если в катализаторе на внешней поверхности металла не обнаруживается, его спектр характеризуется полосой около 38000 см^{-1} , а селективность гидрирования ацетилена повышается до 70%.

Особенности резонансного поглощения электромагнитного излучения (РПЭИ) электронами проводимости наночастиц металлической меди рассмотрим на примере частиц меди, стабилизированных на оксиде ZnO, используя дополнительное теоретическое рассмотрение природы полос поглощения наночастиц металлической меди и выявление факторов, влияющих на ее положение.

На рис. 25 представлен спектр металлических частиц меди, полученный путем вычитания спектра исходного ZnO из спектра поглощения Cu/ZnO системы. Из рисунка видно, что в видимой области спектра наблюдается полоса поглощения $14\,600\text{ см}^{-1}$ (рис. 25, кр. 1), обусловленная плазмонным резонансом частиц металлической меди, стабилизированной на ZnO. Однако о природе стабилизации этих частиц, их форме и размере говорить трудно, не привлекая данных методов расчета спектров для таких частиц. В работе [А.А. Хасин, С.Ф. Рузанкин, В.Ф. Ануфриенко, А.А. Алтынников, Т.В. Ларина, Й. ван ден Хювель, Т.М. Юрьева, В.Н. Пармон / Особенности электронных спектров модельных Cu-Zn-катализаторов синтеза метанола в окисленном и восстановленном состоянии // ДАН. – 2006. – Т. 409, № 2. – С. 207–212.] были подробно рассмотрены три фактора, влияющих на смещение оптического спектра плазмонного резонанса частиц металла: размер и форма частиц металла, влияние носителя (диэлектрическая проницаемость, ε_m) и диполь-дипольное взаимодействие частиц металла между собой, которые мы рассмотрим в этом разделе.

В настоящее время разработано большое количество методов расчета спектров различных частиц металлов: меди, серебра и золота, с целью установить размер и форму частиц, природу их взаимодействия с носителем и между собой. В представленной работе С.Ф. Рузанкиным (ИК СО РАН) были использованы приближения дискретных диполей (DDA) и системы уравнений связанных диполей (CDE). При таком подходе изучаемый объект представляется набором сферических однородных металлических частиц-мономеров, дипольно-поляризуемых под действием падающего электромагнитного излучения.

При расчете спектров частиц металлической меди в работе использовали экспериментальные значения комплексного индекса рефракции для массивной металлической меди из графической базы данных [<http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/nk>] $\omega_p = 63857\text{ см}^{-1}$ и соотношение $\gamma/\omega_p = 0,00436$ из [Amekura H., Takeda Y., Kishimoto N. // Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B. 2004. V. 222. P. 96–104.] скорость Ферми $v_F = 0,00523$ из [Ashcroft N.W., Mermin N.D. Solid State Physics. Orlando: Saunders College Publishing, Orlando, 1976.]. Диэлектрическая проницаемость ZnO, ε_{ZnO} , в ИК-области составляет 8.15, при $\omega = 16\,978\text{ см}^{-1}$ ($\lambda = 589\text{ нм}$) значение ε_{ZnO} меньше и составляет 4.0–4.1 для гексагональной модификации ZnO и 5.6 для кубической (по данным об индексе рефракции [idid, стр. 10-230.]).

Из расчетных спектров наночастиц меди разного размера было установлено, что уменьшение размера частиц металла от 16 до 4 нм в предположении $\varepsilon_m = 8.5$ очень незначительно сказывается на положении полос РПЭИ (рис. 25, кр. 3 и 4, соответственно),

но приводит к их уширению. При этом повышение диэлектрической проницаемости окружения (носителя) частиц металла от $\varepsilon_m=1$ до $\varepsilon_m=8.5$ (рис. 25, кр. 1–3) значительно уменьшает энергию и ширину наблюдаемой полосы поглощения и приводит к увеличению ее интенсивности. Отметим, что экспериментальный спектр (рис. 25, кр. 5) удалось описать используемой моделью при значении $\varepsilon_m=8.5$. Отметим, что такая зависимость расчетного значения положения полосы РПЭИ от значения ε_m позволяет сделать вывод о значительном влиянии "декорирования" исследуемых частиц металлической меди оксидом цинка на энергию РПЭИ. Согласно данным электронной микроскопии [Yurieva T.M., Plyasova L.M., Zaikovskii V.I. et al. // Phys. Chem. and Chem. Phys. 2004. Vol. 6. № 18. P. 4522–4526.] частицы металлической меди эпитаксиально связаны со структурой оксида цинка, а образование некоторых частиц меди происходит в микрополостях ZnO.

Расчетная ширина полос поглощения несколько меньше экспериментально наблюдаемой даже для наночастиц меди с диаметром 4 нм. Вероятно, большая ширина наблюдаемых полос поглощения является следствием либо неоднородности частиц меди по степени их взаимодействия с оксидом цинка, например, по степени "декорирования" металла оксидной фазой, либо неоднородности частиц оксида цинка по степени искажения электронной структуры и величине диэлектрической проницаемости. Эти предположения подтверждаются тем, что форма экспериментальных линий соответствует нормальному распределению логарифма волнового числа (логнормальному распределению), в то время как форма расчетных линий оказывается лоренцевой.

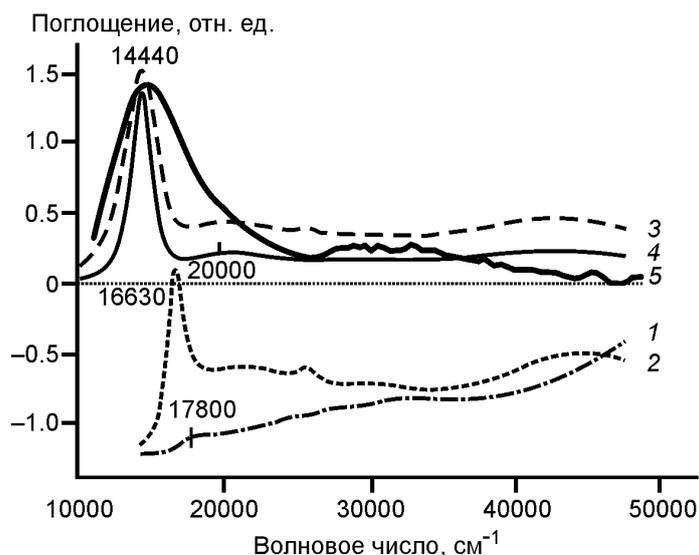


Рис. 25. Расчетные спектры поглощения частиц металлической меди с диаметром 16 нм при $\varepsilon_m=1$ (1) и $\varepsilon_m=4$ (2), а также частиц с диаметром 4 нм (3) и 10 нм (4) при $\varepsilon_m=8.5$. Кривая 5 – экспериментальный разностный спектр поглощения Cu/ZnO ($\text{Cu}_{0,08}\text{Zn}_{0,92}\text{O}$) системы после вычитания спектров восстановленного и прокаленного образцов.

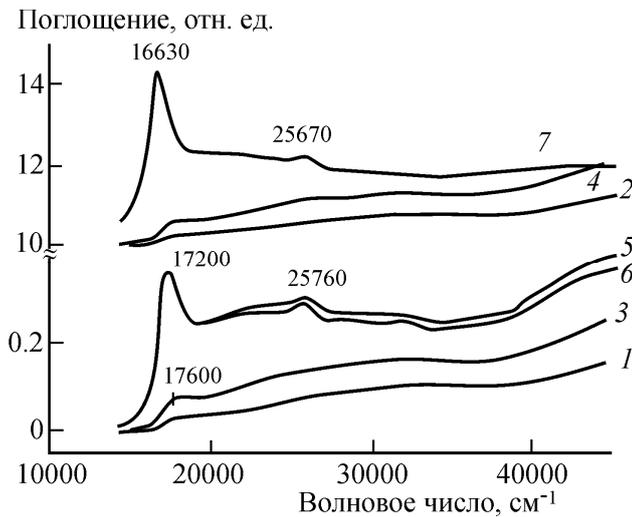


Рис. 26. Расчетные спектры поглощения сферических частиц металлической меди при $\epsilon_m=1$: отдельных наночастиц с диаметром 4 нм (1) и 30 нм (2); димеров с диаметром частиц меди 4 нм (3) и 30 нм (4); линейного кластера из 11 частиц диаметром 4 нм (5), линейного кластера из 49 мономеров с диаметром 4 нм (6) и 40 нм (7).

Отметим, что положение экспериментальной кривой значительно отличается от расчетного значения, полученного для частиц меди различного диаметра при значении $\epsilon_m=1$ (сферические частицы), то есть в предположении о слабом взаимодействии частиц меди с носителем. Учет диполь-дипольного взаимодействия частиц между собой также приводит к уменьшению энергии плазмонного резонанса. В случае плотного расположения частиц металла в виде димеров, цепочек, либо полного покрытия поверхности мономерными наночастицами, возможно значительное уменьшение энергии плазмонного резонанса. Так, при образовании цепочек по 49 частиц металлической меди диаметром 12 нм в каждой при $\epsilon_m=4$ и плотном расположении частиц в цепочке, когда расстояние между центрами частиц равно их диаметру, расчетный максимум полосы поглощения равен $12\,400\text{ см}^{-1}$. Однако диполь-дипольное взаимодействие является существенным только в случае, когда расстояние между соседними частицами близко к размеру самого диполя.

В случае Cu/ZnO системы, когда наблюдаемая методом электронной микроскопии концентрация частиц металлической меди диаметром 3-5 нм на поверхности ZnO имеет порядок 10^{15} м^{-2} , а характерное расстояние между частицами превышает 10 нм, в этом случае эффект учета диполь-дипольного взаимодействия пренебрежимо мал. Отметим, что без учета взаимодействия частиц меди с ZnO получить низкочастотный сдвиг энергии РПЭИ до $14\,400\text{ см}^{-1}$ не удастся даже в предположении кластеров плотно расположенных наночастиц меди (рис. 26).

Таким образом, УФ-Вид спектроскопия металлических катализаторов может быть эффективным методом для их характеристики. К сожалению, в настоящее время в

литературе не накоплено еще достаточного количества экспериментального материала, с тем, чтобы рекомендовать метод для массового использования. Однако, в связи с тем, что измерение этих спектров является доступным и дешевым, можно ожидать, что его применение для данных целей будет расширяться. Особенно на это можно надеяться вследствие эффективности метода для изучения процесса нанесения переходных металлов на различные носители и дальнейшего формирования катализаторов.

2.8. Количественные измерения в УФ-Вид спектроскопии

2.8.1. Закон Бугера-Ламберта-Бера

Закон Бугера-Ламберта-Бера вначале был установлен экспериментально французским ученым Пьером Бугером в 1729 году, на основании исследования зависимости спектров поглощения различных веществ в растворах от оптической толщины кюветы. Потом он был рассмотрен немецким ученым И.Г. Ламбертом, и зависимость от концентрации растворенного вещества была установлена экспериментально, также немецким ученым А. Бером уже в 1852 году. Но этот же закон легко вывести аналитически, основываясь на предположении о вероятностном характере поглощения кванта света в падающем на образец световом потоке. Нет необходимости доказывать, что вероятность поглощения зависит от концентрации поглощающего вещества, чем больше молекул света попадает в световой поток, тем выше вероятность того, что квант «попадет» в молекулу. Обозначим эту вероятность символом p_1 . Однако, очевидно, что не каждый квант света может быть поглощен молекулой. Во-первых, по энергии квант должен соответствовать энергии электронного перехода молекулы из основного в возбужденное состояние. Во-вторых, поскольку существует некая вероятность перехода молекулы из основного состояния в возбужденное, то не каждый квант, «попавший» в молекулу поглощается. Вероятность этого поглощения обозначим p_2 .

Представим нашу кювету, состоящую из n слоев такой толщины, что в нее может поместиться только одна молекула. Тогда интенсивность света, прошедшего через такой слой, на входе в кювету (I_1) может быть определена следующим уравнением:

$$I_1 = I_0 \times p_1 \times p_2,$$

где I_0 – интенсивность светового потока, поданного на образец.

После второго слоя световой поток будет определяться уравнением:

$$I_2 = I_1 \times p_1 \times p_2 \quad \text{или} \quad I_2 = I_0 \times p_1^2 \times p_2^2$$

После слоев n световой поток может быть записан уравнением:

$$I_n = I_0 \times p_1^n \times p_2^n$$

Это уравнение можно преобразовать к следующему виду: $\text{Log}(I_n/I_0) = n \times \text{Log}(p_1 \times p_2)$ где n это оптическая толщина кюветы, а $\text{log}(p_1 \times p_2)$, зависит от концентрации поглощающего вещества и вероятности электронного перехода. Величину $\text{log}(p_1 \times p_2)$ можно заменить выражением $C \cdot \epsilon$, где C – концентрация вещества, а ϵ – молярный коэффициент поглощения или коэффициент экстинкции. Тогда, можно получить выражение, соответствующее уравнению Бугера-Ламберта-Бера:

$$\text{Оптическая плотность} = D = A \text{ (absorbance, поглощение)} = \epsilon \cdot l \cdot C$$

Аналогичным образом, вывод этого выражения можно сделать путем интегрирования. Следует заметить, что сделанные выше преобразования основаны на предположении идеальной однородности исследуемой системы. Фактически, из-за неоднородности окружения молекулы или иона в растворе, и возможности осуществления электронных переходов в молекулах, находящихся в разных колебательно-возбужденных состояниях, в спектрах наблюдаются не отдельные линии, а полосы поглощения. Принятый подход в УФ-Вид спектроскопии основан на измерении оптической плотности в максимуме полосы поглощения, хотя теоретические коэффициенты поглощения всегда представляются в интегральной форме. Такое различие не должно смущать специалистов, начинающих работать в области оптической спектроскопии. Во-первых, из-за перекрывания полос поглощения в УФ и видимом диапазонах интегрирование интенсивности полосы поглощения может быть сделано только с большой погрешностью. Во-вторых, на интенсивность полосы поглощения в максимуме не влияет различие условий регистрации спектра (на разных приборах и при разных температурах).

2.8.2. Физические основы, определяющие вероятность поглощения квантов света молекулами вещества

Коэффициент экстинкции, главным образом, зависит от свойств поглощающего иона или поглощающего вещества. Согласно квантово-химическим представлениям, коэффициент экстинкции определяется вероятностью перехода молекулы из основного состояния в возбужденное состояние, и эта вероятность может быть записана как интеграл перекрывания:

$$P = \int \psi \psi^*$$

Более наглядно это можно представить следующей схемой (рис. 27) на примере молекулы этилена:

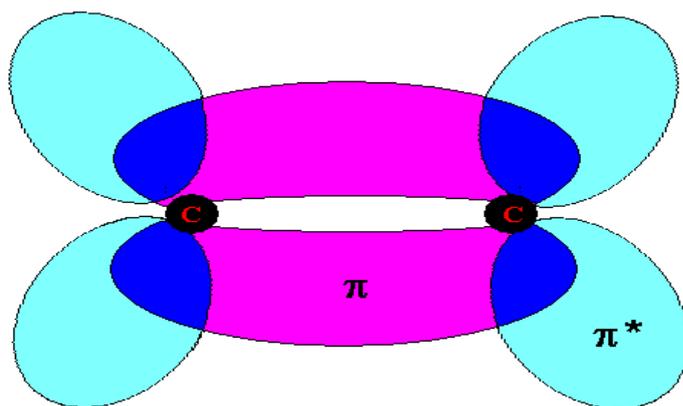


Рис. 27. Схема для объяснения природы коэффициента поглощения, исходя из геометрии орбиталей основного и возбужденного состояния, на примере этилена.

Когда молекула находится в основном состоянии, электрон может находиться в области пространства, обозначенной символом π , когда молекула находится в электронно-возбужденном состоянии, электрон может быть в области пространства обозначенной символом π^* . Поскольку масса фотона несопоставима с массой электрона, то очевидно, что столкновение фотона с электроном не сможет привести к существенному изменению положения электрона в пространстве. Поэтому, только если электрон находится в области пересечения в пространстве обеих орбиталей, и основной, и возбужденной, электрон способен поглотить энергию светового кванта. Такое представление является механистическим, но удобно для объяснения. Еще более механистически это можно представить на примере движения поездов на стрелках. Стрелочнику достаточно небольшого усилия, чтобы изменить направление тяжелого грузового состава с пункта А в пункт Б, но он должен находиться рядом со стрелкой в момент приближения поезда, чтобы быть уверенным, что стрелка стоит в правильном положении. Такое механистическое объяснение особенно полезно для объяснения низкой интенсивности полос поглощения $d-d$ -переходов для катионов переходных элементов. Для ионов переходных элементов в вакууме все d -орбитали являются ортогональными, то есть в пространстве они не пересекаются. Только при взаимодействии с орбиталями лигандов эти d -орбитали становятся гибридными и перестают быть полностью ортогональными. Вследствие этого, появляется небольшая вероятность $d-d$ электронных переходов, и в спектрах катионов переходных элементов наблюдаются слабые полосы поглощения.

Можно задать вопрос, а какое отношение это может иметь к реальной жизни? Наличие слабых по интенсивности $d-d$ -переходов обеспечивает окраску окружающих предметов, а низкие коэффициенты поглощения приводят к тому, что окружающие природные предметы не черные. Действительно, коэффициенты экстинкции (табл. 3) для

d-d-переходов находятся приблизительно в интервале 10-100. Для поглощающего слоя в 1 см это означает, что только 1 % света может пройти через образец, содержащий всего 0.2–0.02 моль/л поглощающего вещества. А этот один процент уже соответствует практически черному телу. Если бы коэффициент поглощения составлял величину 10^{4-5} , как для полос переноса заряда, то значения менее 1% прошедшего света достигались бы при концентрации порядка 10^{-4} – 10^{-5} моль/л. Однако, поскольку полосы переноса заряда обычно находятся в ультрафиолетовой области спектров, невидимой человеческому глазу, окружающий нас мир является цветным, а не черно-белым. Можно утверждать, природа специально выделила для зрения человека диапазон, где нет сильно поглощающих свет веществ. В таблице 3 даны ориентировочные значения коэффициентов экстинкции для некоторых переходов органических молекул и ионов переходных элементов.

Таблица 3. Коэффициенты поглощения, характерные для полос органических соединений и ионов переходных элементов.

Вещество	Тип перехода	Коэффициент экстинкции	Примеры соединений	Спектральный диапазон
Органические соединения	$\pi \rightarrow \pi^*$	10^{4-5}	Олефины, карбонильные соединения	УФ
	$\pi \rightarrow n$	10^2		УФ
	$n \rightarrow \pi^*$	10^4	Ароматические, алкенильные карбокатионы	Видимый
Катионы переходных элементов	$d \rightarrow d$	10- 10^2	Co, Cu, Ni, Cr	Видимый
	ППЗ	10^{4-5}		УФ
	ППЗ	10^{4-5}	Катионы тяжелых металлов, например Ru	Видимый

2.8.3. Практические методы определения концентрации вещества в гомогенных средах из данных УФ-Вид спектроскопии

УФ-Вид спектроскопия находит широкое применение для изучения химических процессов, протекающих в растворах. Это, прежде всего, обусловлено возможностью с помощью этого метода измерять концентрации ионов и органических веществ в растворах. Измерение основано на использовании закона Бугера-Ламберта-Бера. При этом, полагая, что коэффициенты экстинкции не изменяются, можно использовать различные приемы расчетов. Самым простым является способ сопоставления с каким-либо эталоном. На рис. 28 показан пример использования такого приема для растворов шестивалентного хрома.

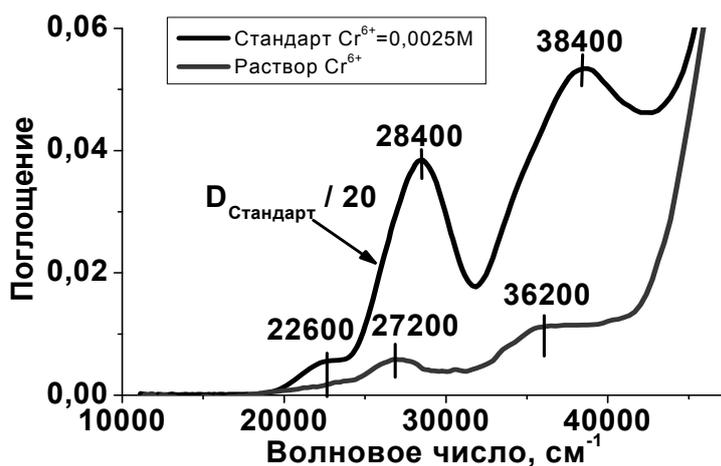


Рис. 28. Спектры растворов соединений шестивалентного хрома (поглощение = D)

Регистрируется спектр эталонного раствора (стандарт) и измеряемого раствора. Далее по приведенным ниже формулам вычисляется концентрация шестивалентного хрома в исследуемом растворе. Обычная точность таких измерений не превышает 2-3 %.

$$\epsilon = A_{CT} / (C_{CT} \cdot l_{CT}),$$

$$\epsilon = A_X / (C_X \cdot l_X).$$

$$l_{CT} = l_X, \epsilon = \text{const.}$$

$$A_{CT} / C_{CT} = A_X / C_X,$$

$$C_X = (C_{CT} \cdot A_X) / A_{CT}.$$

Точность измерений можно повысить, если использовать значения не только в максимуме полосы поглощения, но и по всему измеряемому контуру полос поглощения (рис. 29).

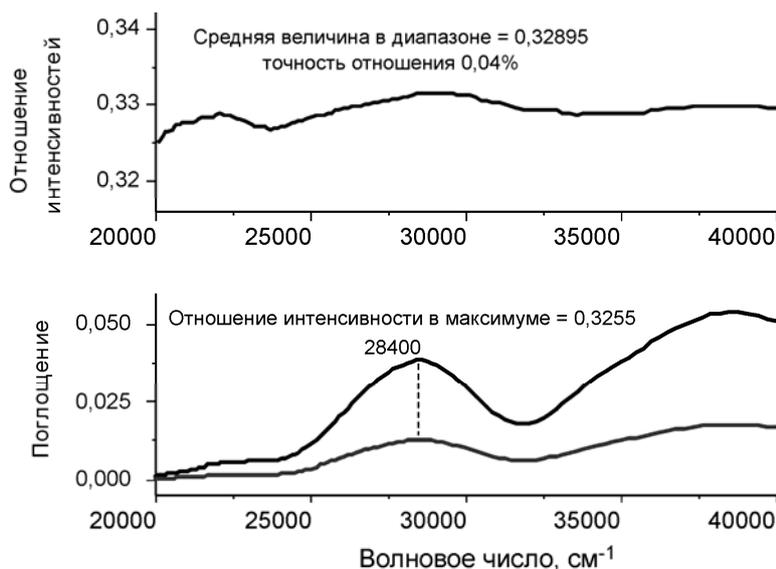


Рис. 29. Измерение концентрации с использованием эталонного раствора и всего контура зарегистрированного спектра (на примере растворов шестивалентного хрома).

Для этого интенсивности зарегистрированных спектров эталона и исследуемого вещества во всем спектральном диапазоне делятся друг на друга. Выделяется диапазон, где наблюдаются полосы поглощения, по которым можно идентифицировать измеряемое вещество. Обрезаются области, где интенсивность полосы менее 10% от максимального значения и область, где точность измерения интенсивности спектрометром менее 1%, и в этом диапазоне определяют усредненное отношение интенсивностей образца и эталона. Это позволяет увеличить точность измерений в несколько раз. На рисунке 29 (вверху) показана линия, отвечающая отношению интенсивностей. Видно, что отношение не представляет собой прямую линию, что связано с двумя факторами. Первый фактор – это погрешности спектрометра, а второй фактор – наличие в образцах каких-либо примесей. Использование спектральных данных для идентификации примесей будет рассмотрено далее.

В том случае, когда эталоны отсутствуют, необходимо проводить калибровочные измерения. Для этого готовится несколько растворов с известной концентрацией анализируемого вещества. Далее строится калибровочный график (рис. 30) зависимости интенсивности аналитической линии от концентрации вещества в растворе. Если в результате таких измерений получается линейная зависимость, то из этой зависимости находится коэффициент экстинкции по следующему уравнению:

$$\epsilon = A/C \cdot l,$$

где A – поглощение в максимуме полосы, C – концентрация в молях/л, l – оптическая толщина кюветы в см.

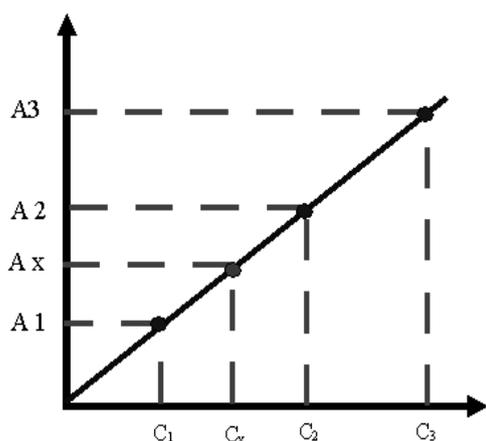


Рис. 30. Калибровочный график для измерения концентрации вещества в растворе.

Поскольку линейная зависимость может быть получена только при строгой неизменности коэффициента экстинкции, в некоторых случаях калибровочный график получается нелинейным. Отклонения от линейности являются свидетельством несоблюдения закона Бугера-Ламберта-Бера, но не препятствуют измерениям концентрации в растворе, так как концентрацию вещества в анализируемом растворе можно найти, предположив

линейную зависимость интенсивности от концентрации в двух точках, между которыми попала интенсивность аналитической полосы исследуемого раствора.

Идентификация примесей в исследуемых веществах. В ряде случаев с помощью метода УФ-Вид спектроскопии в исследуемых растворах удается обнаруживать примеси. Например, в тетрааммиакатах платины могут быть примеси комплексов с другим зарядом катиона платины или частично гидролизованные ионы. Такие примеси сложно находить с помощью химического анализа, а метод ЯМР не позволяет находить примеси при их низкой концентрации. Для поиска примесей с помощью УФ-Вид спектроскопии может быть использована следующая методология.

Первый этап – измерение спектров анализируемого вещества и сопоставление с литературными данными. Если в растворе примесных комплексов немного, то из спектра, как правило, обнаружить посторонние соединения не удастся.

Второй этап – регистрация спектра гарантированно чистого вещества (эталоны), и сопоставление полученных спектров (из этапа 1 и этапа 2) на одном рисунке. На рис. 31 приведены два спектра тетрааммиаката платины (II), один из которых строго соответствует этому соединению, а второй, более интенсивный, может содержать примеси.

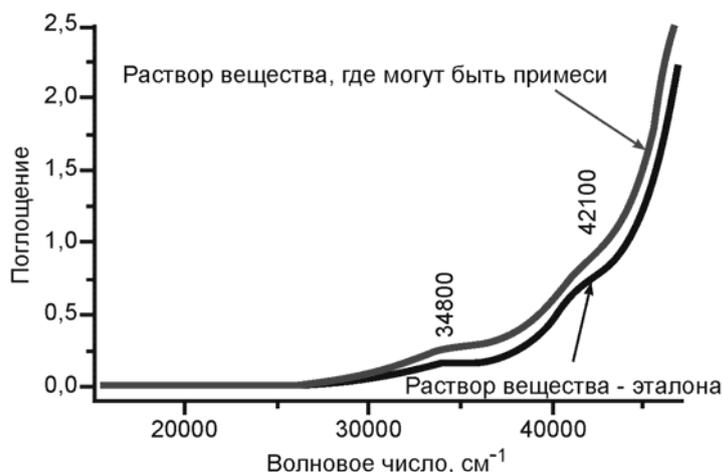


Рис. 31. УФ-Вид спектры растворов двух различных образцов тетрааммиакатов двухвалентной платины

Как видно из рис. 31, спектры обоих веществ практически тождественны и отличаются лишь по интенсивности. Однако, если добавить кривую отношения интенсивности (рис. 32), видно, что, в отличие от рис. 29, отношение интенсивностей спектров двух растворенных веществ сильно изменяется в диапазоне от 30000 до 45000 см⁻¹. То есть из отношения интенсивностей явно следует вывод о наличии каких-то примесей.

Третий этап – вычитание спектра основного вещества. Если из спектра анализируемого вещества вычесть спектр эталонного вещества, можно получить спектр примесей, который показан на рис. 33. При вычитании следует использовать значения

средней величины отношения интенсивности в области определения концентрации (κ) и вычитание проводить по уравнению:

$$A_{\text{примеси}} = A_{\text{пробы}} - \kappa \cdot A_{\text{эталона}}$$

В результате удалось получить спектр, показанный на рис. 33, откуда удалось установить, что кроме тетрааммиаката 2-х валентной платины в анализируемом образце имеются примеси тетрааммиаката 4-х валентной платины и хлорид двухвалентной платины.

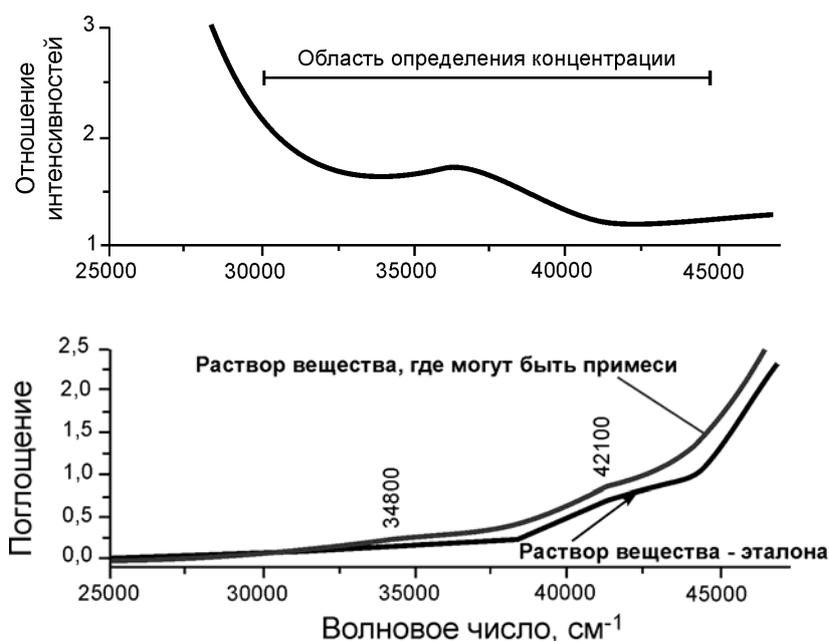


Рис. 32. Сравнение снятых спектров и кривой отношения интенсивностей для двух растворов тетрааммиакатов платины.



Рис. 33. Спектр примесных соединений в образце тетрааммиаката двухвалентной платины.

Из интенсивности полос обнаруженных комплексов (рис. 33) можно провести оценку мольного содержания примесей в основном веществе. В данном конкретном примере примесей содержится около 5 мол. %.

2.8.4. Особенности методики диффузного отражения

При использовании метода диффузного отражения возникает ряд проблем, препятствующих количественным измерениям. Это обусловлено, прежде всего, тем, что в отличие от регистрации спектров растворов и газов трудно или практически невозможно определить количество материала, от которого регистрируется сигнал. Типичная процедура съемки спектра состоит в том, что образцы в виде порошков с различным размером зерна (от субмикронных размеров до 1-2 мм) засыпаются в кюветы или готовятся в виде таблеток. Спектры снимают с использованием так называемых интегрирующих сфер. На рис. 34 показана схема такой интегрирующей сферы на примере спектрофотометра UV-2501 PC с приставкой диффузного отражения ISR-240 A.

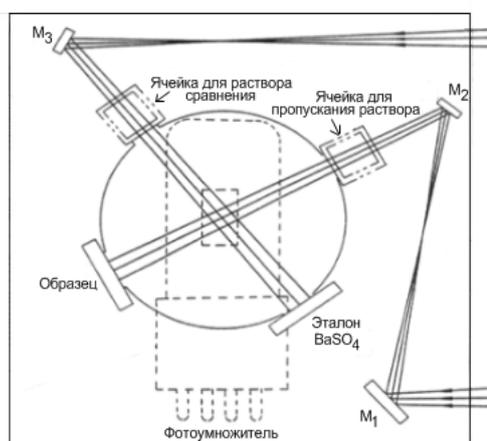


Рис. 34. Устройство приставки диффузного отражения (интегрирующей сферы).

В качестве образца сравнения используют BaSO_4 белого цвета, полагая, что его коэффициент отражения близок к 100%. После регистрации спектра отражения исследуемого образца все коэффициенты отражения переводят в коэффициенты поглощения с помощью функции Кубелки-Мунка:

$$F(R) = (1-R)^2 / 2 \cdot R = \epsilon \cdot C / S,$$

где R – коэффициент отражения вещества, ϵ – коэффициент экстинкции, C – концентрация поглощающих групп, S – коэффициент рассеяния образца.

Такая функциональная зависимость между интенсивностью рассеянного света и свойствами вещества была выведена в 30-х годах двадцатого века двумя учеными – Кубелкой и Мунком на основании того, что в порошкообразном образце имеет место сильное рассеяние света, показанное на рис. 35. Поскольку ход отдельных лучей среди нанокристаллов образца сильно напоминает диффузное перемещение молекул в пространстве, такой вид отражения, в отличие от зеркального отражения, получил наименование диффузного отражения.

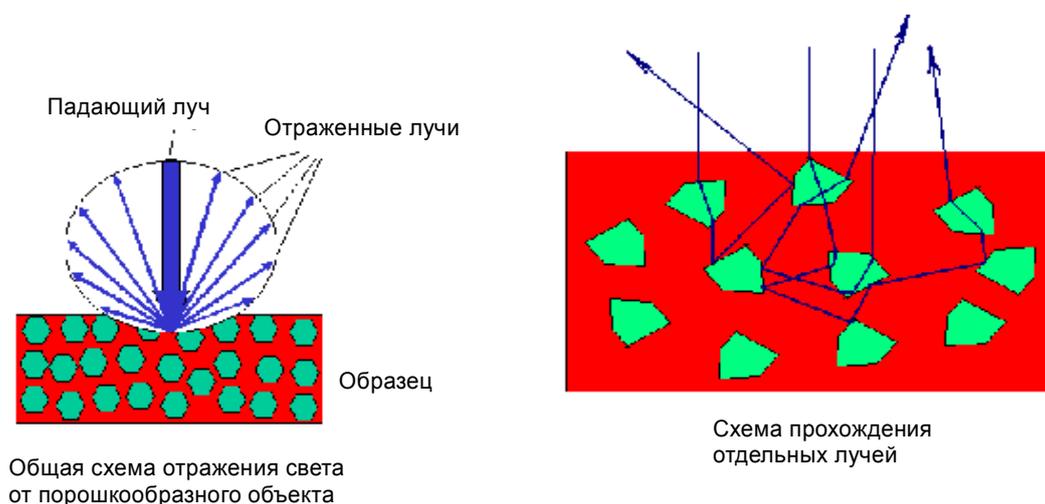


Рис. 35. Схема отражения лучей при облучении порошкообразного вещества.

Легко увидеть, что количество отдельных частичек, через которые проходит каждый отдельный луч, не является постоянным. В тоже время размер частичек, обычно составляющий величину порядка 5-10 мкм, не позволяет рассматривать их как единую поглощающую систему из-за того, что значительно превышает длину волны света в видимом и УФ диапазонах (0,19-0,7 мкм). Поэтому на каждой грани частички (кристалла) происходят акты такие же, как на крупных кристаллах – то есть отражение и преломление. В результате, взаимодействие луча происходит с несколькими частицами до тех пор, пока луч не выйдет из образца, но ход луча определяется случайным расположением отдельных частичек. При таком рассмотрении явно видно, что чем сильнее рассеивает образец, тем на меньшую глубину свет может пройти внутрь поглощающего слоя. Далее очевидно, что чем глубже свет прошел, тем с большим количеством поглощающих групп или молекул он провзаимодействовал, а поглощение каждой группы или молекулы определяется коэффициентом экстинкции. Таким образом, качественное обоснование уравнения Кубелки-Мунка достаточно ясно.

Интересен анализ процессов, происходящих при прохождении света через пористые гетерогенные катализаторы. Размеры частиц в дисперсных катализаторах составляют 0,02-0,1 мкм. Поэтому можно ожидать, что они должны вести себя, как макромолекулы, то есть быть одним поглощающим объектом. Однако эти отдельные частицы связаны в агрегаты с размерами не менее 5 мкм. Для света агрегат, оказывается, ведет себя подобно отдельному кристаллу. Это позволяет сделать вывод о том, что в электромагнитном поле происходит синхронная поляризация всех атомов агрегата. Этим же качеством обладают аэрогели, которые состоят из нерегулярно расположенных наночастиц оксида кремния, но рассеяние света происходит только на внешней поверхности блока аэрогеля и на дефектах плотности внутри его.

Следствием этих закономерностей прохождения света в дисперсной среде является то, что только для образцов, имеющих одинаковый коэффициент рассеяния, можно ожидать существование связей между концентрацией и измеренной величиной функции $F(R)$. При этом следует заметить, что в результате положение полос в спектрах адсорбированных молекул ожидается таким же, как в растворах. Но соотношение интенсивностей разных полос в спектре какого-либо вещества может заметно отличаться, если наблюдаемые полосы поглощения лежат далеко друг от друга, так как коэффициент рассеяния также зависит от длины волны падающего света.

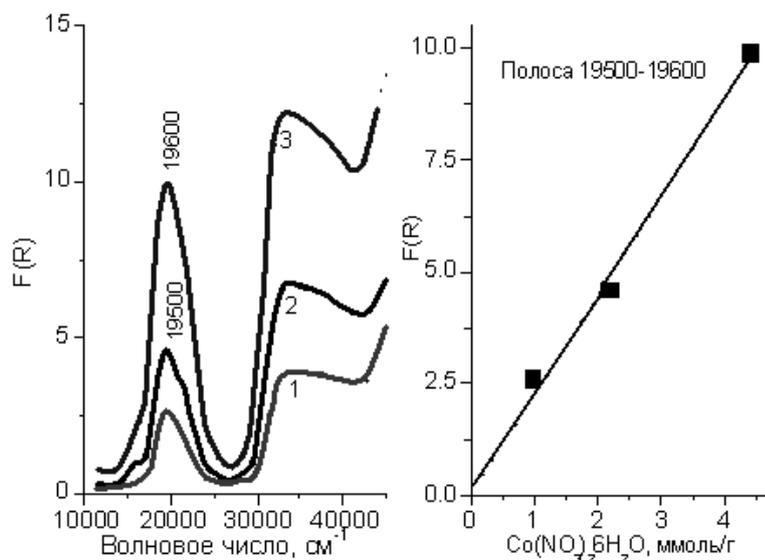


Рис. 36. Спектры оксида алюминия, пропитанного нитратом кобальта в разных количествах: 1 – 1 ммоль/г, 2 – 2.2 ммоль/г, 3 – 4.4 ммоль/г и зависимость интенсивности полосы 19500-19600 cm^{-1} от количества нанесенного нитрата кобальта.

На рис. 36 приведены спектры образцов оксида алюминия, пропитанного разным количеством нитрата кобальта. Из анализа рисунка 36 видно, что интенсивность полосы, по которой можно идентифицировать нитрат кобальта, пропорциональна количеству нанесенного нитрата кобальта.

Другая особенность метода диффузного отражения состоит в том, что уравнение Кубелки-Мунка не применимо к сильно поглощающим объектам. Неприменимость обусловлена тем, что глубина проникновения в образец света начинает сильно зависеть от коэффициента поглощения ϵC . Чем поглощение выше, тем на меньшую глубину свет может проникнуть в образец. Однако пересчет спектра из шкалы отражения в шкалу $F(R)$ все равно остается целесообразным, так как позволяет более наглядно идентифицировать в спектрах максимумы полос поглощения. Пример этого показан на рис. 37.

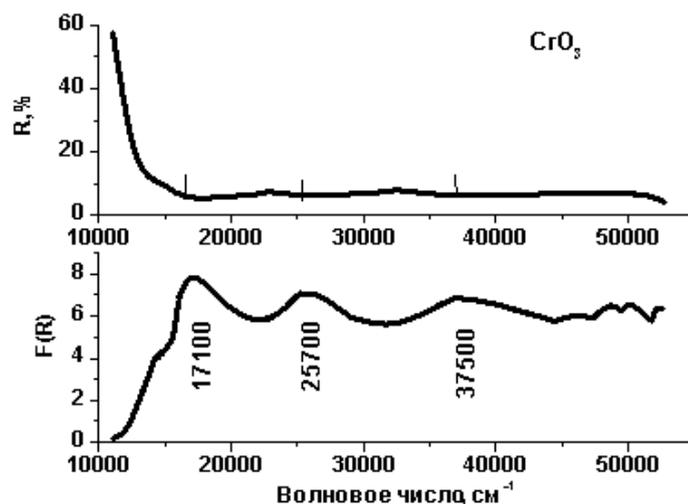


Рис. 37. Представление спектра диффузного отражения оксида хрома в шкале отражения и в шкале $F(R)$.

Из рисунка 37 видно, что максимумы полос поглощения, едва видные в спектре, представленном в шкале отражения, явно прописаны в шкале $F(R)$.

И последнее, что необходимо отметить, – это невозможность или ошибочность приема для получения хорошо видимых спектров использовать разбавление образца порошком хорошо отражающего вещества. Проблема состоит в том, что для сильно поглощающего образца каждая отдельная частица, при прохождении через нее света, может поглотить 90 и более % света. Следовательно, количество света, прошедшего через частицу и отраженного во внешнюю среду, далее разбавителем, будет суммироваться со светом, вообще не попавшим на частицу исследуемого образца. В результате будет наблюдаться существенное искажение спектра, снижение интенсивности и появление уплощенных по форме пиков (рис. 38).

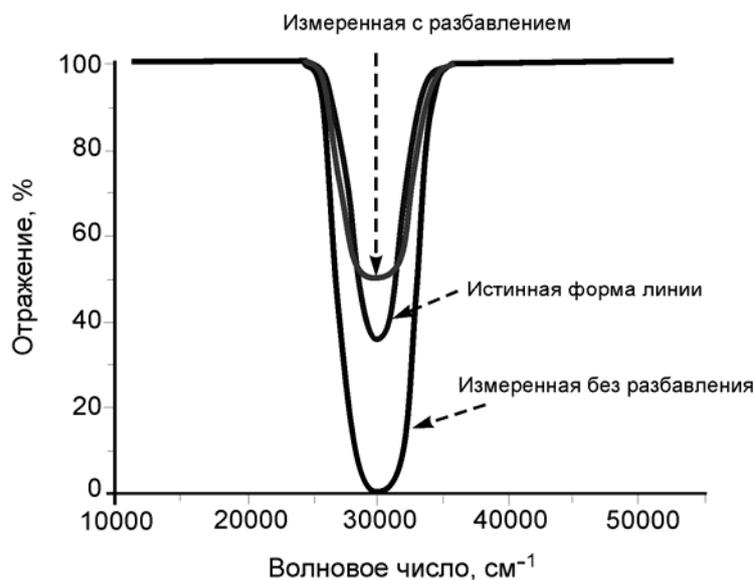


Рис. 38. Искажение спектров при разбавлении сильно поглощающих образцов оксидом магния или сульфатом бария.

Таким образом, методика диффузного отражения обладает рядом недостатков, из-за которых количественные измерения существенно затруднены. Главным ограничением является влияние различий в коэффициентах отражения разных образцов. Поэтому можно рекомендовать использовать эту методику только для качественного сравнения образцов с использованием одного и того же носителя. При этом, важным условием корректного сравнения является одинаковая влажность изучаемого образца. На это необходимо обратить внимание в связи с тем, что метод УФ-Вид спектроскопии диффузного отражения полезно использовать при изучении процессов приготовления катализаторов, начиная со стадии пропитки. Влажность, то есть пленка воды на поверхности частиц катализатора, уменьшает коэффициент преломления на границе воздух – поверхность. Как правило, коэффициент рассеяния из-за этого уменьшается и, следовательно, зарегистрированные интенсивности полос поглощения заметно увеличиваются. Этот эффект хорошо известен в жизненной практике. Влажные краски всегда кажутся темнее, чем после их высыхания.

2.8.5. Отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бера

Использование закона Бугера-Ламберта-Бера имеет свои ограничения. В «старой» литературе указывалось, что для аналитических целей нельзя использовать значения оптической плотности выше, чем 0,7-1, так как дальше имеют место сильные отклонения от линейности величины оптической плотности и концентрации вещества в растворах. Ограничение оптической плотности обусловлено тем, что фотометрическая точность спектрометров не превышала 1%, и одновременно, точность определения полного поглощения также была не лучше 1%. Это приводило к тому, что оптическая плотность, близкая к значению 1, определялась с точностью хуже 10%. Для преодоления этой проблемы рекомендовалось использовать кюветы с очень тонким слоем поглощающего вещества. Для этих целей были разработаны кюветы с оптическим путем, составляющим до 0,1-0,05 мм. Такой тонкий слой невозможно равномерно заполнить жидкостью и поэтому для измерений использовали разборные кюветы, устройство которых показано на рис. 39.

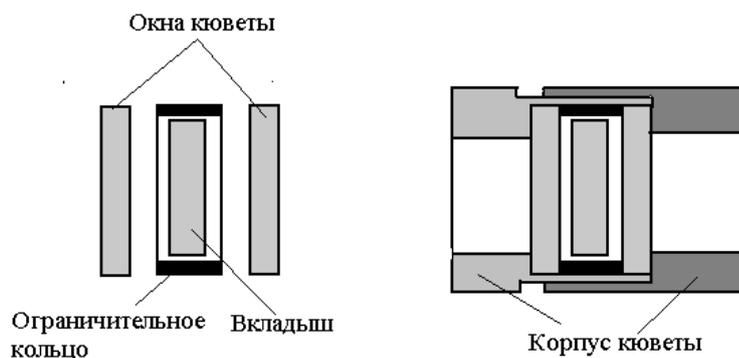


Рис. 39. Разборная кювета для съемки сильно поглощающих веществ.

На одно из окон кюветы кладут ограничительное кольцо, изготовленное с высокой точностью по толщине. В это кольцо помещают вкладыш, толщина которого на несколько десятков-сотен микрон меньше, чем толщина ограничительного кольца. Затем кювету заливают измеряемым раствором. Сверху кладут второе окно, которое притирают до полного удаления избытка раствора. В конце процедуры притирания второе окно трудно сдвинуть относительно ограничительного кольца. Толщина поглощающего слоя в этом случае определяется разницей толщины вкладыша и ограничительного кольца. Таким образом, удастся получить спектры, для которых величина оптической плотности составляет величину менее 0,7–1.

В современных приборах появилась возможность регистрировать спектры с фотометрической точностью не хуже 0,01%. Следовательно, граница 10% точности измерений отвечает значению оптической плотности порядка 3. Поэтому для большинства растворов можно проводить исследования с использованием кювет с толщиной оптического слоя около 1 мм. Однако, имеются случаи, когда такая толщина кюветы слишком большая, если приходится работать с концентрированными растворами. Например, если коэффициент экстинкции имеет значение порядка 10000, а концентрация раствора составляет 0,1 моль/л, для кюветы толщиной в 1 мм оптическая плотность должна составлять значение около 10. В этом случае необходимо использовать кюветы, аналогичные показанной на рис. 39.

В крайнем случае, необходимо работать на так называемом «оптическом контакте». Оптический контакт создается помещением капли раствора между двумя окнами. За счет прижатия стекол друг к другу можно добиться толщины оптического слоя в несколько микрон и качественно зарегистрировать спектр. Но количественные измерения в этом случае существенно затрудняются. Толщину поглощающего слоя в таком варианте измерений можно определить по отношению веса капли, нанесенной на окно, к площади полученного пятна после прижимания второго окна. Однако точность измерений начинает определяться качеством полирования поверхности стекол, неровности поверхности находятся на уровне нескольких микронов, тогда как толщина поглощающего слоя составляет величину порядка 10 мкм.

Исследование концентрированных растворов чаще всего обнаруживает отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бера. Природа таких отклонений связана с тем, что вещества в разбавленных растворах и в концентрированных растворах находятся в разном химическом окружении и как следствие, несколько отличаются по химическому

состоянию. Изменение состояния влияет на интегралы перекрытия основной и возбужденной электронных орбиталей и поэтому обязано сказываться на коэффициентах экстинкции. Однако возникает вопрос, почему изменение электронных состояний практически не сказывается на наблюдаемых максимумах аналитических полос? (Этот вопрос не пустой, так как невозможно представить себе, чтобы исследователи не обращали внимания на то, что при увеличении концентрации, полосы поглощения смещаются.) Ответ на этот вопрос можно получить, если проанализировать данные, представленные на рис. 40, на котором показаны модельные спектры некоторого соединения в разбавленном растворе и в концентрированном растворе. (Интенсивность полос поглощения представлена в виде коэффициентов экстинкции). Предположено, что в концентрированном растворе 20% вещества представляются, например, в виде внешнесферных ассоциатов, спектры, при этом, смещаются в область высоких частот всего на 500-700 см^{-1} . Тогда спектр можно представить суммой двух компонент, и наблюдаемый максимум смещается в область высоких частот всего на 100 см^{-1} , то есть всего на 1.6%, тогда как коэффициент экстинкции уменьшается на 10%. Если изменения спектров более значительны, то меняется и коэффициент экстинкции, и положения максимумов аналитических полос.

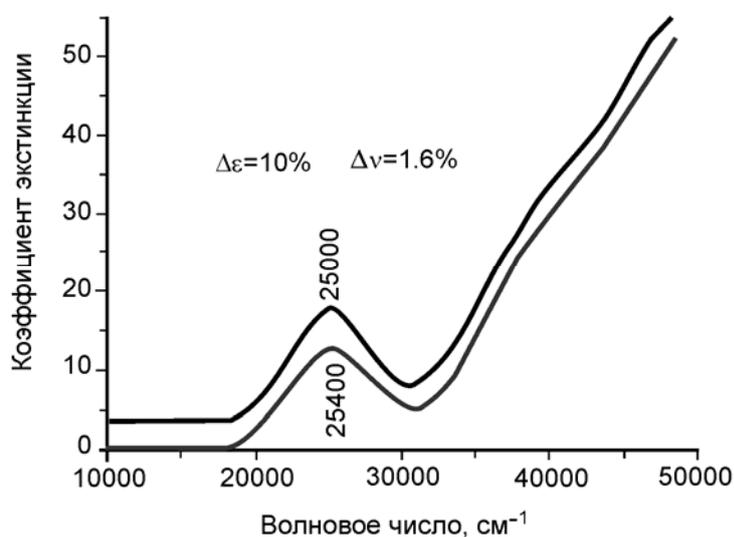


Рис. 40. Моделирование спектров, показывающее, что положение максимума менее чувствительно к изменению свойств комплекса по сравнению с коэффициентом экстинкции.

Имеется еще одно основание для нарушения закона Бугера-Ламберта-Бера, связанное с интенсивностью облучающего света. Объяснение этого эффекта достаточно ясно. Если вещество облучается очень сильным потоком фотонов, несмотря на короткое время жизни молекулы или атома в возбужденном состоянии (порядка 10^{-15} с), часть

молекул будет находиться в возбужденном состоянии, и не будет поглощать фотоны, которые поглощаются невозбужденной молекулой. Экспериментально такой эффект выражается в уменьшении коэффициента экстинкции. Следует, однако, указать, что это явление, обнаруженное физиками, не имеет места для большинства веществ при регистрации спектров на серийных приборах, так как световые потоки, используемые в спектрометрах, по интенсивности слишком малы, чтобы давать какую-либо реальную концентрацию возбужденных молекул. Но в случае наложения эффектов люминесценции, если анализируемые вещества обладают свойством фосфоресценции, то есть время жизни молекул в возбужденном состоянии находится в диапазоне 10^{-3} -10 с, отклонения от закона Бурега-Ламберта-Бера возможны.

Таким образом, спектроскопия в УФ и видимом диапазонах является весьма привлекательным методом для исследования объектов гомогенного и гетерогенного катализа. Этим методом можно исследовать чистоту исходных реактивов для приготовления катализаторов, анализировать состояние веществ в растворах, если исследуется процесс приготовления катализаторов, содержащих переходные элементы. Далее возможно применение этого метода при исследовании процессов, происходящих с наносимыми веществами в ходе сушки, прокаливания и восстановления образцов. Менее эффективно, но полезно использование этого метода при изучении механизмов каталитических реакций на поверхности, поскольку ионные состояния органических молекул весьма легко идентифицируются именно в УФ-Вид спектрах, так как чувствительность идентификации таких состояний составляет величину порядка 10^{15} частиц/г, что сопоставимо с чувствительностью метода ЭПР. Однако, при этом нельзя забывать, что обнаруженные этими методами частицы могут не иметь к основной каталитической реакции никакого отношения.

И наконец, новые данные показывают эффективность использования метода УФ-Вид спектроскопии для изучения кластерного состояния вещества, включая кластеры и малые частицы благородных металлов и других переходных элементов.

3. Флюориметрия

В литературе используется еще один оптический метод, называемый флюориметрией. **Люминесценция** (от латинских слов *lumen* – свет и *escent* – слабое действие) – свечение вещества, происходящее после поглощения им энергии возбуждения. Впервые люминесценция была обнаружена и описана в 18 веке. Она обнаруживалась по слабому свечению некоторых веществ в темноте. Это свечение можно возбуждать при облучении вещества светом другой, как правило, более высокой частоты. Природу этого явления легко объяснить следующей схемой (рис. 41).

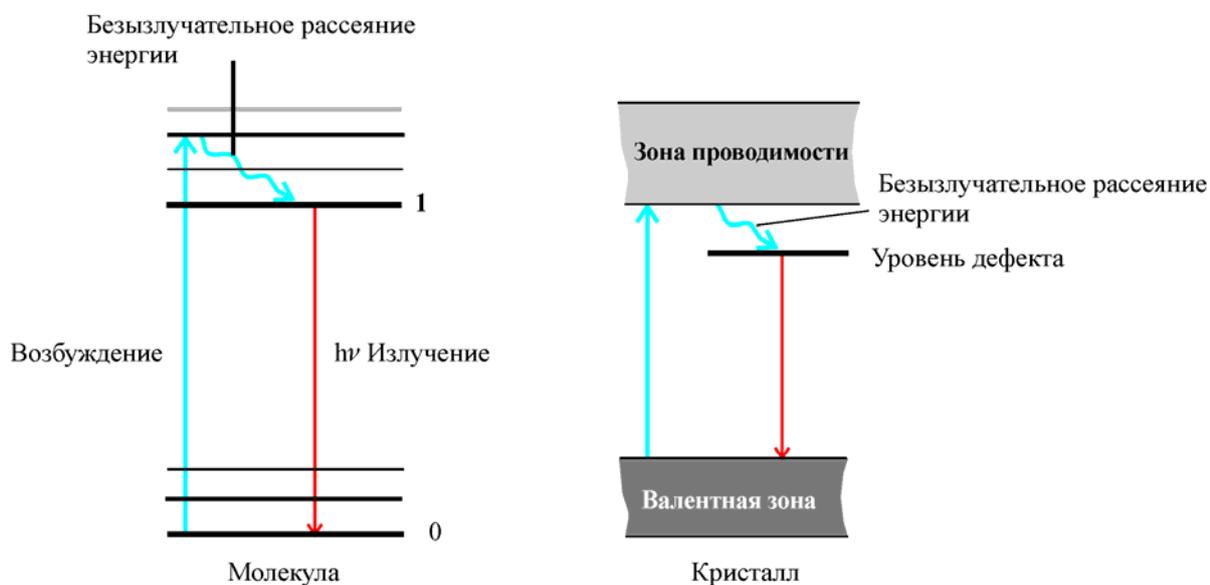


Рис. 41. Схема электронных переходов при возникновении люминесценции.

При облучении вещества светом молекула из основного состояния переходит в возбужденное состояние. В возбужденном состоянии для большинства молекул время жизни составляет 10^{-15} с. Однако есть специфические вещества, время жизни которых в возбужденном состоянии составляет 10^{-9} - 10^{-6} с (флуоресценция), или даже больше 10^{-3} -10 с (фосфоресценция). Увеличение времени жизни молекулы в возбужденном состоянии обусловлено тем, что часть энергии фотона рассеивается на энергию колебаний (колебательное возбуждение), и электрон попадает на отдельный уровень, где образуется особое состояние, требующее дополнительных затрат энергии для возвращения в исходное состояние. Наиболее яркий пример такой возможности – переход из триплетного в синглетное состояние или наоборот. При получении энергии, достаточной для возвращения молекулы в исходное состояние, происходит излучение с частотой, меньшей, чем частота облучения.

Другой случай, внешне отличающийся от описанного, относится к твердому телу. В этом случае, если возбужденный электрон в твердом теле попадает в дефект, то часть энергии фотона уходит на колебательную энергию кристалла, и при возврате энергии излучение происходит с меньшей частотой по сравнению с частотой исходного облучения. Для исследования процессов флуоресценции используются спектрометры, которые называются флуориметрами. Схема типичного флуориметра показана на рис. 42.

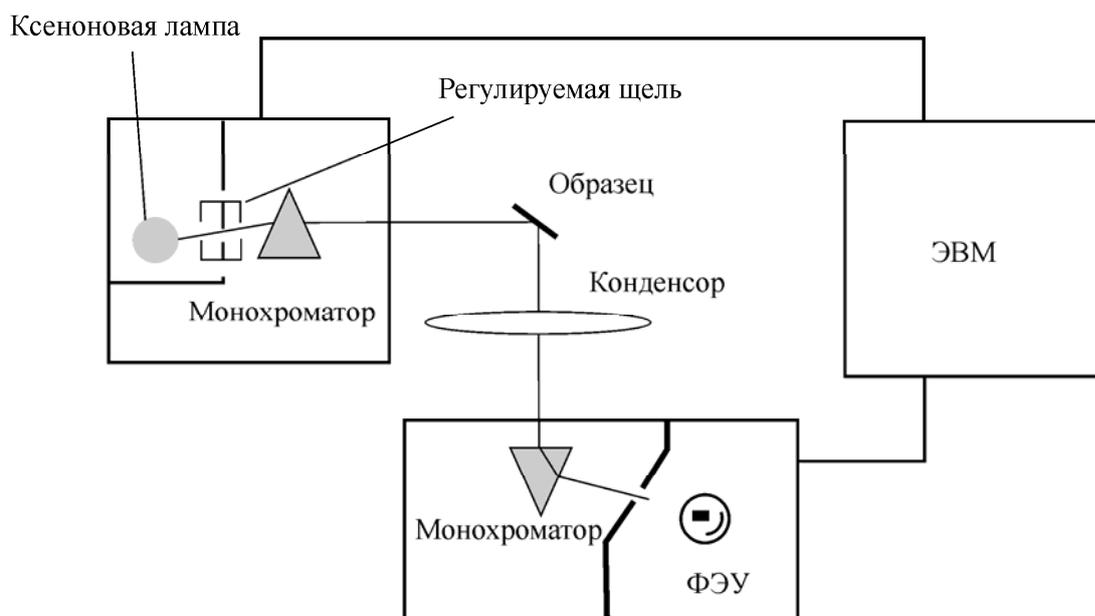


Рис. 42. Схема флуориметра.

Прибор состоит из двух основных блоков: монохроматора для облучения образца светом с заданной длиной волны, монохроматора используемого для регистрации спектра флуоресценции, и компьютера, управляющего работой обоих спектрометров. Для облучения образцов обычно используют мощную ксеноновую лампу, дающую интенсивное излучение в широком спектральном диапазоне. Могут быть получены два типа спектров: спектры флуоресценции и спектры возбуждения. Спектром люминесценции называют зависимость интенсивности света, регистрируемого фотоумножителем, от длины волны при фиксированной частоте облучения. Спектром возбуждения называют зависимость интенсивности света, регистрируемого фотоумножителем, от длины волны облучения. Поскольку интенсивность облучения изменяется с длиной волны, для выравнивания уровня энергии облучения используют регулируемую щель. Спектры накапливаются в компьютере и далее используются для охарактеризования различных образцов. В гетерогенном катализе этот метод применяют для изучения твердых катализаторов. Поскольку для твердых тел флуоресценция

обусловлена различными дефектными состояниями, данный метод пригоден для идентификации этих дефектов, при этом чувствительность метода для их идентификации очень высока и в пределе составляет 10^{15} дефектов/г катализатора. Единственным ограничением метода для практического использования является сложность структурной интерпретации этих дефектов. Одним из немногих примеров интерпретации, не вызывающих сомнений, является интерпретация спектров нанесенных ванадиевых катализаторов. Основанием для однозначной интерпретации является присутствие в спектрах люминесценции узких компонент, отстоящих друг от друга на 1020 см^{-1} , которые обусловлены колебанием ванадильного фрагмента V=O на поверхности катализатора (дефект, локализуящий возбужденный электрон). Другой пример – это люминесценция хромовых катализаторов, где хром внедрен в решетку альфа-оксида алюминия, что проявляется в появлении в спектрах люминесценции узких полос в области 600 нм, характерных для рубиновых лазеров.

Вместе с тем, следует указать, что перспективы этого метода для исследования гетерогенных катализаторов еще не известны. Можно ожидать, что расширение круга исследуемых объектов в перспективе позволит очертить круг задач, где применение метода люминесценции окажется ключевым для изучения структуры поверхностных центров.

4. Применение методов оптической спектроскопии в химическом анализе

Исторически первые примеры практического применения методов оптической спектроскопии относятся именно к химическому анализу. Данные исследований спектров пламени Бунзеном и спектров солнца Фраунгофером (приблизительно 1860 год) позволили Киргофу предположить, что черные полосы в спектрограммах пламени и солнца обусловлены поглощением атомов и ионов металлов. Практическое использование спектроскопии для химического анализа относится к середине двадцатого века. В настоящее время эти методы нашли применение в **Атомно-абсорбционной спектроскопии** и **Атомно-эмиссионной спектроскопии**.

4.1. Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС)

Этот метод начал использоваться в практических целях приблизительно в 50-х годах XX века. Физической основой метода является поглощение света вследствие возбуждения электронов атомов или ионов фотонами падающего света, и их переходом из основного в возбужденное состояние. Так же как и в обычной спектроскопии, в УФ и видимом диапазонах для поглощения света справедливым является закон Бугера-Ламберта-Бера, с помощью которого можно определять концентрации анализируемых ионов. Отличие состоит только в том, что анализируемую пробу необходимо перевести в атомарное состояние. Типичное устройство атомно-адсорбционных анализаторов показано на рис. 43.

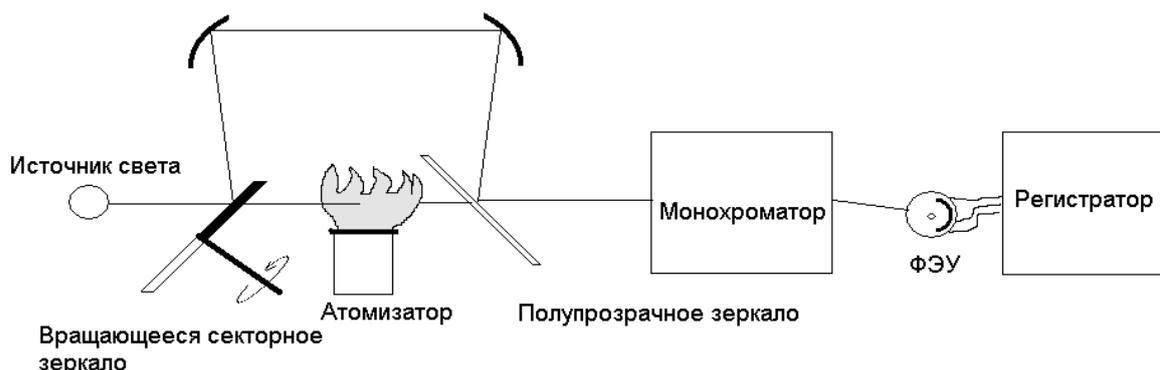


Рис. 43. Схема Атомно-абсорбционного спектрометра.

Отличие этого прибора от обычного спектрометра состоит в том, что вместо образца в нем располагается так называемый атомизатор. Атомизатор работает по принципу подачи паров и тумана анализируемого вещества в высокотемпературное пламя, создаваемое горением ацетилена в кислороде (2100°C) или, в специальном случае, трудноплавких оксидов в $\text{C}_2\text{H}_2\text{-NO}$ пламени (2950°C). Требования, предъявляемые к

характеристикам монохроматора, также высоки: они должны иметь разрешение в диапазоне 0,05–0,2 нм для повышения точности измерений.

Метод имеет ряд ограничений, обусловленных разными причинами. Во-первых, это неполная диссоциация соединений в пламени. Таким примером может служить фосфат кальция, который не полностью диссоциирует даже при высоких температурах. Добавление лантаноидов в раствор позволяет проводить анализ кальция в присутствии фосфатных ионов, хотя этот специфический анализ требует дополнительных калибровок. Другим способом является повышение температуры пламени.

Во-вторых, это частичная ионизация атомов. Например, для бария, вследствие ионизации, уменьшается доля атомов, поглощающих на длине волны 553,5 нм, и появляются ионы, поглощающие на длине волны 455,4 нм. Ионизацию бария можно подавить добавлением натрия.

В-третьих, это наложение друг на друга аналитических линий от разных элементов. Поскольку линии в спектрах поглощения атомов достаточно узкие, эта проблема возникает достаточно редко, но очевидно, что атомы, находящиеся в пламени, не позволяют проводить измерения углерода, азота, кислорода и аргона, хотя в вакууме эти элементы легко могут быть обнаружены по спектрам поглощения (однако, соответствующая спектральная область обычно не используется в АА спектрометрах).

Метод Атомно-абсорбционной спектроскопии широко используется в аналитических целях. Чувствительность метода Атомно-абсорбционной спектроскопии для обнаружения элементов достаточно высока и варьирует в диапазоне от 0,2 до 500 мкг/л. Точность измерения концентрации определяется, главным образом, точностью калибровок и точностью приготовления анализируемых растворов.

Таблица 4. Положение аналитических линий и чувствительность обнаружения элементов в растворах в методе Атомно-абсорбционной спектроскопии.

Элемент	Длина волны, нм	Предел обнаружения, нг/мл	Элемент	Длина волны, нм	Предел обнаружения, нг/мл
Второй период			Третий период		
Li	670,8	3	Na	589,0	0,5
Be	334,9	2	Mg	285,2	0,2
			Al	309,3	20
			Si	251,6	200
Четвертый период			Пятый период		
K	766,5	3	Rb	780,0	1
Ca	422,7	2	Sr	460,7	6
Sc			Y	410,2	300
Ti	364,3	100	Zr		
V	318,5	50	Nb		
Cr	357,9	5	Mo	313,3	40
Mn	279,5	3	Te	214,3	500
Fe	248,3	10	Ru		
Co	240,7	10	Rh		
Ni	232,0	10	Pd	244,8	30
Cu	324,7	3	Ag	328,1	2
Zn	213,9	10	Cd	228,8	2
Ga			In	309,9	50
Ge			Sn	224,6	50
As	193,7	0,2	Sb	217,6	0,2
Se	196,0	0,5	Te	214,3	500
Шестой период					
Cs	852,1	10			
Ba	553,6	30			
Au	242,8	30			
Tl	276,8	30			
Pb	217,0	20			

4.2. Метод Атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС)(ICP)

Данный метод начал развиваться в 20-х годах XX века, однако только с 70-х годов он вышел на арену как основной метод анализа. Это было обусловлено появлением нового метода возбуждения излучения, такого как ICP (Inductively Coupled Plasma). В основе метода лежит регистрация спектров излучения от возбужденных атомов. Возбуждение можно создать обычным нагревом или иными способами. Исследуемый образец, так же как и в методе ААС, подается в анализатор в виде тумана, полученного из водного раствора. При этом протекают следующие процессы (рис. 44).

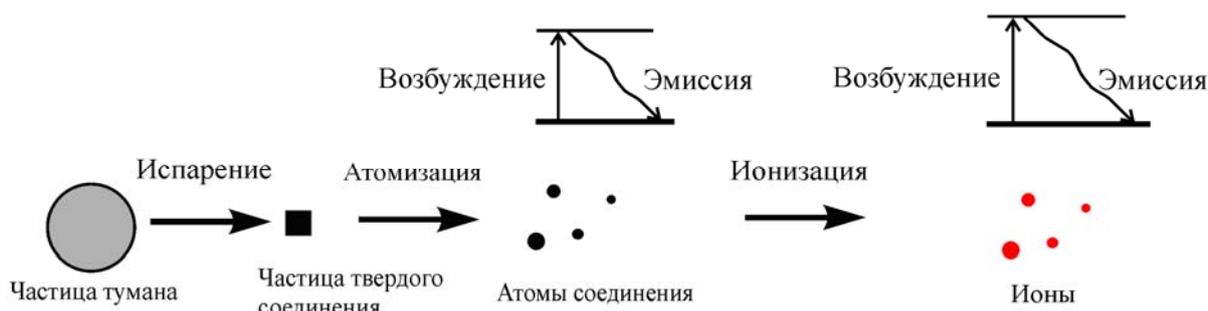


Рис. 44. Схема процессов, протекающих в анализаторе ААС и АЭС.

Сначала раствор в виде отдельных капель теряет воду, и образуются наночастицы твердых веществ. Далее эти вещества испаряются и атомизируются, и затем ионизируются. За счет внешнего нагревания или возбуждением с помощью аргоновой плазмы (метод ICP) атомы или ионы возбуждаются, и при переходе из возбужденного состояния в основное состояние возникает излучение характеристических для каждого элемента фотонов.

При термическом возбуждении, например, в электрической дуге, электрон в атоме переходит из основного состояния в возбужденное состояние и энергия возбуждения снимается в виде излучения. Излучение собирается коллимирующей линзой и направляется на монохроматор. Далее спектр регистрируется на фотопластине, фотометрической линейке или проводится полная развертка спектра, если регистратором излучения является фотоумножитель (рис. 45). Интенсивность излучения для линий подчиняется закону Локмана: $I = kN^m$, где k и m – константы, зависящие от оптической системы и степени возбуждения атома, N – концентрация излучающих атомов.

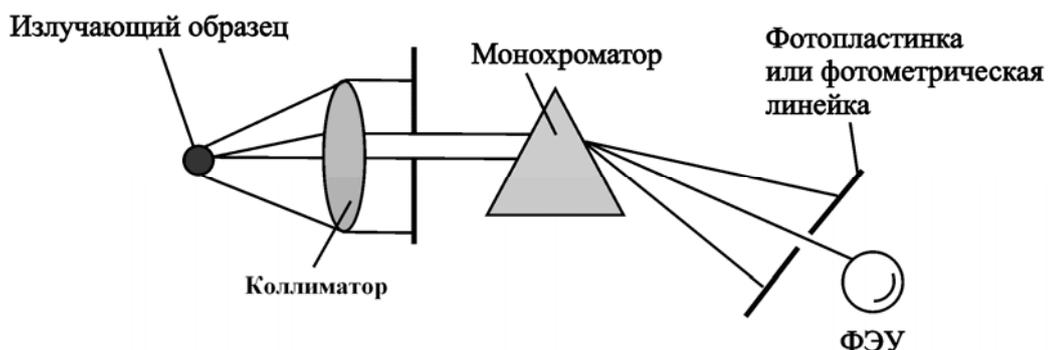


Рис. 45. Схема анализатора в методе атомно-эмиссионной спектроскопии.

В методе ICP несколько изменен способ возбуждения атомов. Возбуждение атомов создается за счет аргоновой плазмы, генерируемой высокочастотным электромагнитным полем (рис. 46).

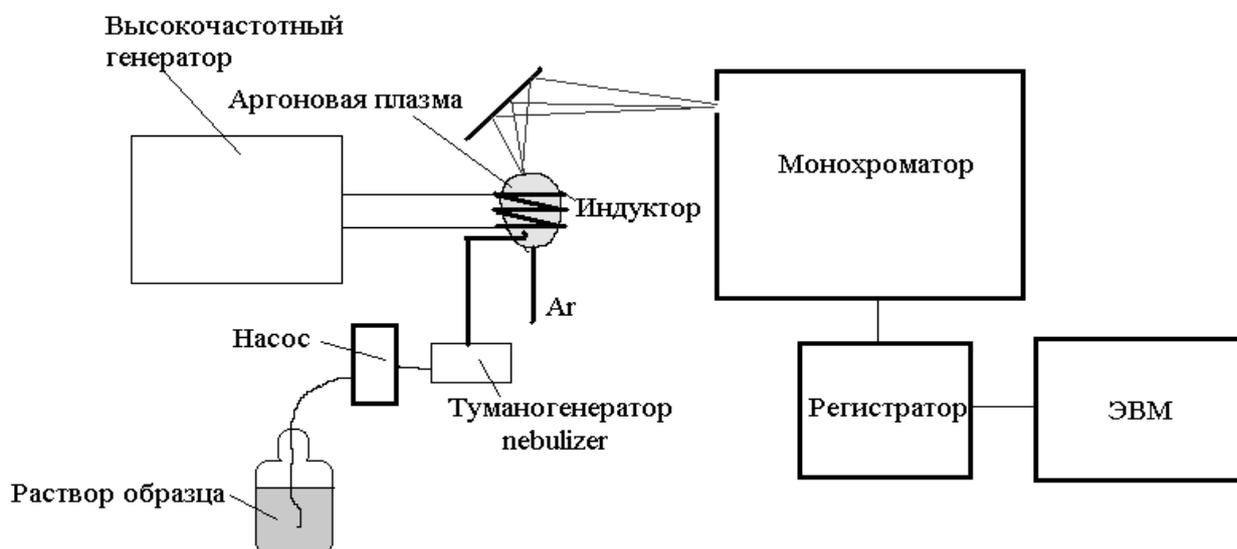


Рис. 46. Схема ICP анализатора.

Поскольку возбуждение атомов проводится с помощью плазмы, эффективная температура которой составляет 4500-8000 К, метод ICP позволяет создать существенно более высокую степень возбуждения атомов, и ионов. Следствием этого является существенно более высокая чувствительность метода в сравнении с методами ААС и АЭС. Она составляет величину менее 1 мкг/л в сравнении 1-500 мкг/л.

Часть ограничений, характерных для метода ААС, в методе АЭС(ICP) снимается за счет более высокой температуры анализа. Однако, данные методы не позволяют анализировать атомы водорода, кислорода, азота и углерода, поскольку излучение от указанных атомов лежит в диапазоне вакуумного ультрафиолета (длина волны менее 190 нм). Энергии аргоновой плазмы недостаточно для возбуждения атомов фтора, хлора

и благородных газов. Воспроизводимость анализа методом ICP составляет 1-2%, а точность определяется точностью калибровок и точностью приготовления растворов.

В данном разделе описаны аналитические методы химии, основанные на применении оптической спектроскопии. Обычно эти методы не входят в курс оптической спектроскопии, однако, в связи с широким использованием в катализе, авторы курса посчитали возможным их кратко описать, поскольку, основываясь на оптике, легко понять ограничения и возможности этих аналитических методов. Мы надеемся, что начинающим специалистам, работающим в области катализа, данное пособие будет полезно для подбора методов, которые нужно использовать для химического анализа.

5. Применение специальных методов оптической спектроскопии при изучении поверхности катализаторов

В настоящее время любой прогресс в области химии поверхности невозможен без применения современных методов молекулярной спектроскопии. Главное отличительное свойство любых спектроскопических методов заключается в том, что они являются неdestructивными аналитическими методами, поскольку электромагнитные лучи влияют на исследуемую систему лишь незначительно. В связи с этим, различные колебательные методы исследования поверхности в разных электромагнитных вариантах, таких как пропускание, отражение и излучение, в настоящее время получили широкое распространение. Некоторые методы оптической спектроскопии, такие как ИК-спектроскопия в варианте пропускания, нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), диффузного отражения (DRIFT) и *in situ* ИК-спектроскопия, рассмотрены в методическом пособии Е.А. Паукштиса «Оптическая спектроскопия в адсорбции и катализе. Применение ИК-спектроскопии» (Новосибирск, 2010).

5.1. ИК-спектроскопия отражения-поглощения

Для исследования адсорбированных веществ и сверхтонких слоев на поверхности металлов используют метод ИК-спектроскопии отражения-поглощения (Infrared Reflection Absorption Spectroscopy, **IRRAS**). В данном методе исследования проводятся с помощью скользящего отражения, т.е. ИК-луч падает практически параллельно поверхности, угол падения составляет 80-88° (рис. 47). При отражении *p*-компонента инфракрасного света (компонента, перпендикулярная поверхности) возбуждает те колебания в хемосорбированной молекуле, для которых компонента дипольного момента, перпендикулярная поверхности, меняется.

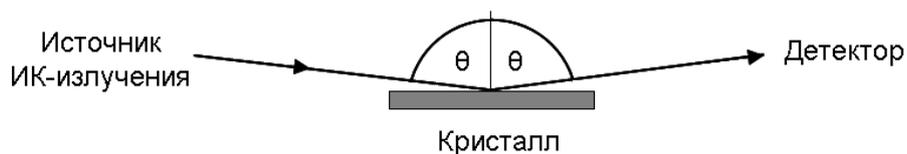


Рис. 47. Схема регистрации спектра адсорбированных на плоской металлической поверхности веществ методом ИК-спектроскопии отражения-поглощения.

Применение модуляции вектора поляризации (PM) позволяет значительно увеличить чувствительность метода. В типичном **PM-IRRAS** эксперименте одновременно применяются две модуляции: Фурье-модуляция, производимая ИК-интерферометром, и поляризационная модуляция, производимая фотоупругим модулятором. Таким образом, при использовании надлежащей электронной фильтрации сигнал детектора содержит вклад обеих модуляций. Метод PM-IRRAS заключается в наблюдении различий между поглощением *p*- и *s*-компонент поляризованного света при больших углах падения. Ультратонкие слои на металлических поверхностях взаимодействуют только с *p*-составляющей поляризованного света.

Метод PM-IRRAS изучает высокочастотные модуляции *s*- и *p*-поляризации света, позволяя одновременно измерять два сигнала: разницу в спектрах *p*- и *s*-составляющих поляризованного света и соответствующую сумму спектров. По сравнению с классическим методом IRRAS, существенным преимуществом двухканальных измерений является отсутствие необходимости использовать эталонные образцы, что позволяет подробно исследовать сверхтонкие слои, адсорбированные из газовой фазы молекулы и органические монослои на отражающих поверхностях.

5.2. Спектроскопия поглощения усиленного на поверхности инфракрасного излучения

Альтернативой ИК-спектроскопии для исследования монослоев является применение спектроскопии поглощения усиленного на поверхности металла инфракрасного излучения (Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy, **SEIRAS**). В методе SEIRAS происходит усиление сигнала поглощения ИК-излучения молекулой, адсорбированной на металлической поверхности с наноразмерной шероховатостью (рис. 48). Усиление вызвано диэлектрическим изменением в металлической пленке в позиции молекулярного колебания. Широкое поглощение металлической пленкой, происходящее с участием плазмонного поляритона поверхности, охватывает ближний и средний ИК-диапазон и модулируется диполем адсорбированных молекул в узком колебательном

диапазоне. Вследствие этого, полоса колебания адсорбированной молекулы усиливается, хотя реальное усиление вызвано изменением поглощения самого металла. Как и в любом оптическом эффекте ближнего поля, в методе SEIRAS усиление сигнала происходит только в непосредственной близости к поверхности и быстро падает на глубине слоя порядка 10 нм. В результате, молекулы поверхности и молекулы объема вещества могут иметь неравнозначные вклады в колебания.

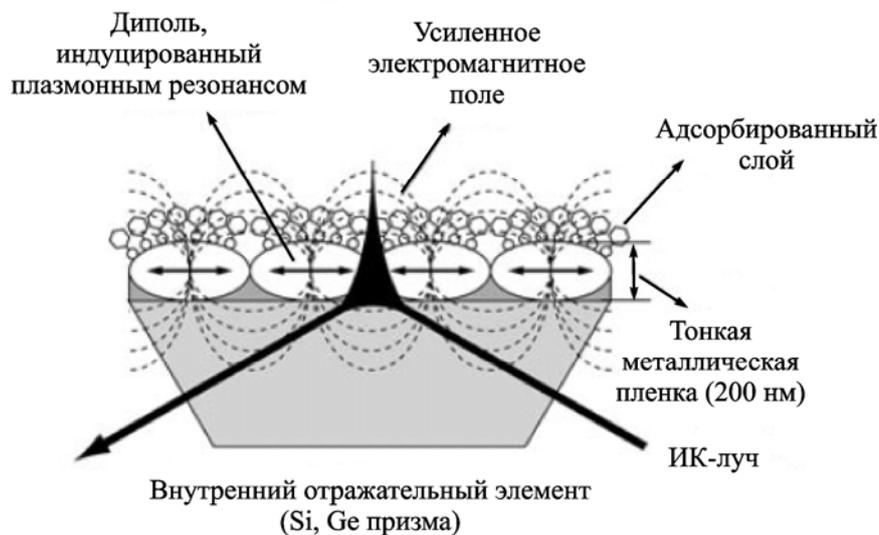


Рис. 48. Принципиальная схема метода SEIRAS.

Метод SEIRAS может осуществляться в режиме пропускания, однако он преимущественно используется в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), где на отражательную поверхность призмы НПВО нанесена металлическая пленка толщиной 10-100 нм. Такая оптическая конфигурация облегчает управление условиями съемки спектров. Например, можно проводить адсорбцию образца на металлической пленке, смену раствора, воздействие светом, прикладывать напряжение к металлической пленке.

Поскольку усиливающая поле металлическая пленка также может использоваться в качестве электрода, метод SEIRAS часто используется для исследования электрохимических межфазных границ. В этом случае происходит прямой перенос электронов с адсорбированных молекул или на них, и появляется возможность мониторинга структурных изменений в окислительно-восстановительных реакциях (in situ).

5.3. Спектроскопия характеристических потерь энергии электронами

Как известно, колебания в молекулах могут возбуждаться взаимодействием с волнами и с частицами. В спектроскопии характеристических потерь энергии электронами (Electron Energy-Loss Spectroscopy, **EELS**) исследуемый образец подвергается воздействию

пучка монохроматических электронов низкой энергии. Часть электронов будет претерпевать неупругое рассеяние, что означает частичную потерю энергии и небольшое и произвольное отклонение траектории (рис. 49). Количество потерянной электронами энергии может быть измерено с использованием электронного спектрометра и интерпретировано в связи с тем, что именно вызвало потерю энергии. Неупругие взаимодействия включают в себя возбуждение фононов, межзонных переходов, ионизацию внутренней оболочки атомов, плазмонного возбуждения. Ионизацию внутренних оболочек используют для обнаружения элементарных компонентов вещества. Например, можно обнаружить, что после прохождения через вещество часть электронов имеет энергию на 285 эВ меньше, чем на входе. Эта энергия была потрачена на удаление электрона из внутренней оболочки атома углерода. Таким образом, можно полагать, что в исследуемой области образца присутствует значительное количество атомов углерода. Используя с некоторой осторожностью спектр потерь энергии, можно определить типы атомов и число атомов каждого типа, подвергнутых воздействию пучка электронов.

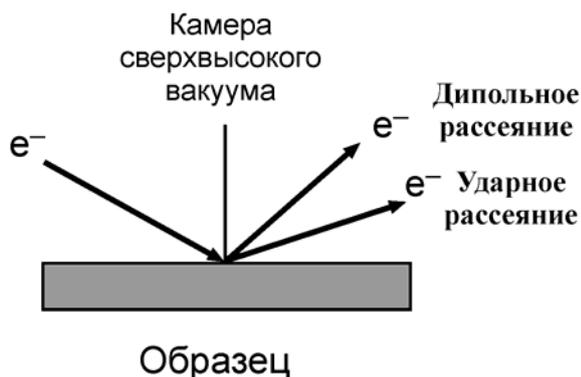


Рис. 49. Принципиальная схема метода EELS.

Потери энергии рассеянных электронов описываются следующей формулой:

$$E = E_0 - h\nu,$$

где E – энергия рассеянного электрона, E_0 – энергия падающих электронов, h – постоянная Планка, ν – частота возбужденного колебания.

В связи с использованием электронных пучков, все эксперименты проводятся в условиях сверхвысокого вакуума и по возможности на плоской поверхности кристалла или фольги. В отличие от инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния, которые ограничены колебаниями с изменением дипольного момента или молекулярной поляризуемости, метод EELS обнаруживает все колебания. При этом неупругое рассеяние может происходить по механизму или дипольного, или ударного рассеяния.

В механизме дипольного рассеяния возникает дальнодействующее взаимодействие между электрическим полем падающего электрона и динамическим диполем адсорбата. Это поле направлено перпендикулярно поверхности и возбуждает только те колебания, в которых дипольный момент изменяется до направления нормали к поверхности. Вылетающий электрон теряет энергию в количестве, эквивалентном $h\nu$, и летит, главным образом, в зеркальном направлении, подобно ИК-излучению в методе IRRAS. Правила отбора для дипольного рассеяния в методе EELS такие же, что и для IRRAS, однако, в случае EELS между частотой электронной волны и возбужденным колебанием нет резонанса.

Второй механизм возбуждения, ударное рассеяние, включает в себя ближнее взаимодействие между электроном и молекулой (столкновение), которая рассеивает электроны под различными углами. Полезное свойство ударного рассеяния заключается в том, что могут возбуждаться все колебания, а не только дипольно-активные. При этом электрон может также забрать часть энергии в количестве $h\nu$ от возбужденных молекул и вылететь с поверхности с энергией, эквивалентной $E_0 + h\nu$.

Как указано выше, в EEL-спектре электронов, рассеянных в зеркальном направлении, зарегистрированы только дипольно-активные колебания. Более изотропично рассеянные электроны подвергаются ударному рассеянию и возбуждают оба вида колебаний. Сравнение EEL-спектров, записанных в зеркальном и других направлениях, дает информацию об ориентации адсорбированной молекулы.

К EELS-спектрометрам предъявляется ряд жестких требований. Во-первых, первичные электроны должны быть монохроматическими с как можно меньшим разбросом по энергиям (желательно ~ 1 мэВ). Во-вторых, энергия рассеянных электронов должна измеряться с точностью не хуже 1 мэВ. В-третьих, электроны низких энергий должны быть эффективно экранированы от магнитных полей.

Метод EELS позволяет зафиксировать потери энергии в очень широком диапазоне, который включает в себя весь ИК-диапазон и даже электронные переходы величиной в несколько эВ. В частности, метод EELS в отличие IRRAS, дает возможность регистрировать колебания в диапазоне $50\text{--}800\text{ см}^{-1}$, характерном для металл-углерод и металл-кислород валентных колебаний, а также многих скелетных колебаний больших молекул. По сравнению с другими видами оптической спектроскопии метод EELS дает большее количество информации о колебательных частотах, однако его практическое использование ограничено невысоким разрешением EEL-спектров ($10\text{--}30\text{ см}^{-1}$) и

необходимостью использовать только плоские поверхности. Метод EELS, так же как и IRRAS, обычно используется для изучения монослоев на поверхности одиночных кристаллов металла.

5.4. Спектроскопия генерации суммарных частот

Для детальных исследований молекулярной структуры и динамики на поверхности и на границе раздела фаз используется спектроскопия генерации суммарных частот (Sum Frequency Generation, **SFG**). Чрезвычайно высокая поверхностная селективность процесса SFG позволяет исследователям сосредоточиться на тонком слое из нескольких атомов или молекул на границе раздела фаз (рис. 50).

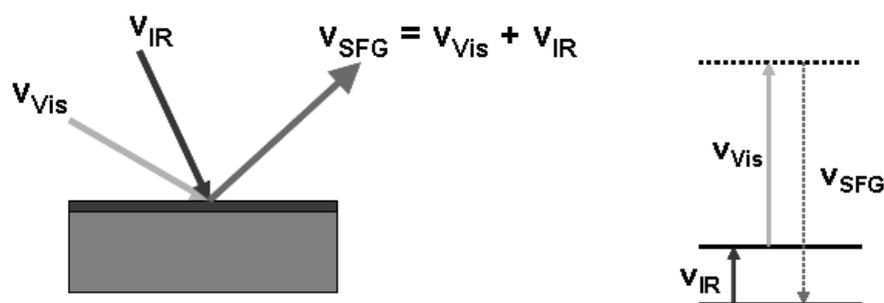


Рис. 50. Принципиальная схема метода SFG.

В SFG-спектроскопии, два импульсных лазерных луча, один из которых, как правило, с фиксированной частотой в видимом диапазоне, а другой – с регулируемой частотой в инфракрасном диапазоне, накладываются друг на друга во времени и пространстве на границе раздела фаз и генерируют третий луч, частота которого является суммой оптических частот двух исходных лучей. Свет суммированной частоты обоих лучей регистрируется в отражении. По сути, SFG-спектроскопия является специфичной по отношению к поверхности, поскольку генерация суммарных частот происходит только там, где нарушается инверсионная симметрия. Этот нелинейный оптический процесс запрещен в средах, которые обладают инверсионной симметрией, например, в объеме вещества (bulk). В результате, определенный SFG-сигнал регистрируется исключительно от монослоя на границе раздела фаз без интерференции с фоновыми сигналами от всего объема вещества.

Теория SFG была разработана в 1960-х годах, однако, не получила широкого распространения. Метод SFG был заново открыт в конце 1980-х, как аналитический инструмент для исследования поверхности с чувствительностью до субмонослоя. Для получения SFG-сигнала требуются интенсивные лазерные импульсы (5-15 мДж, $Dt = 3$ пс).

На ранних этапах развития SFG-спектроскопии основная трудность заключалась в отсутствии перестраиваемых в среднем и дальнем инфракрасном диапазонах источников с излучением достаточной мощности, кроме того, исследования были ограничены ближним ИК-диапазоном ($> 2000 \text{ см}^{-1}$). В последние несколько лет спектроскопическая область была расширена в связи с появлением мощных настольных ИК-лазеров. Главным преимуществом SFG-спектроскопии является его многогранная применимость к практически любым границам раздела фаз (твердое/жидкость; газ/жидкость; жидкость/жидкость, например, граница раздела фаз нефть/вода). В этом SFG-спектроскопия превосходит другие поверхностно-чувствительные колебательные методы, такие как SERS или SEIRAS, которые ограничены в том, что требуют проведения экспериментов на металлических поверхностях. SFG-спектроскопия позволяет детально исследовать на молекулярном уровне широкий спектр систем, в том числе жидкие и твердые поверхности (в частности, границы раздела фаз воды), поверхности полимеров, биомембран, адсорбированные на подложках биомолекулы (белков, углеводов и ДНК), органические монослойные материалы и поверхности микрочастиц и наноструктур.

5.5. Спектроскопия неупругого туннелирования электронов

Для решения различных задач химии поверхности и катализа, исследования адгезии и коррозии применяют спектроскопию неупругого туннелирования электронов (Inelastic electron tunneling spectroscopy, **IETS**). В методе IETS происходит туннелирование электрона между двумя металлическими электродами, разделенными тонким промежуточным слоем исследуемого оксидного образца (рис. 51). Образцы для исследования готовят следующим образом. На чистую изоляционную подложку в условиях вакуума ($\sim 10^{-6}$ торр) напыляется тонкая металлическая пленка (толщиной ~ 100 нм), далее она окисляется под действием кислорода или воздуха, либо с использованием анодирования в тлеющем разряде. Затем полученная пленка оксида допируется тем материалом, который хотят исследовать. Подготовка образца для исследования завершается напылением противоэлектрода через вторую металлическую маску. Если адсорбция происходит на высокоповерхностном оксиде или на металлических частицах, нанесенных на оксид, процессы потери в туннелировании электронов увеличиваются в соответствии с колебательными квантами адсорбированных веществ.

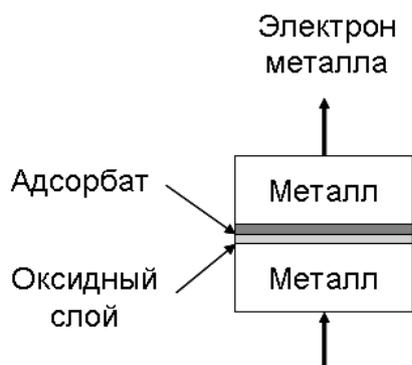


Рис. 51. Принципиальная схема метода IETS.

Метод IETS является чувствительным методом, позволяющим получать колебательные спектры монослойных или субмонослойных покрытий на границе раздела оксида в соединении металл-изолятор-металл. Метод чувствителен ко всем колебаниям на поверхности, имеет хорошее разрешение и широкий спектральный диапазон, и может использоваться для исследования оксидов и нанесенных на металлические подложки оксидных систем. Метод EITS также обеспечивает информацию об ориентации молекул относительно поверхности. Однако метод EITS имеет ряд недостатков, таких как необходимость использования противоэлектрода, регистрация спектров при низких температурах с использованием жидкого гелия, а также невозможность использования металлических поверхностей одиночных кристаллов.

5.6. Спектроскопия неупругого рассеяния нейтронов

Метод спектроскопии неупругого рассеяния нейтронов (Inelastic neutron scattering spectroscopy, **INSS**) основан на анализе распределения по энергии нейтронов, которые подвергаются неупругому рассеянию при взаимодействии с исследуемым химическим веществом. При взаимодействии с поверхностью нейтроны сталкиваются с ядрами атомов и приобретают либо теряют кинетическую энергию (рис. 52). Уникальная особенность этого метода заключается в отсутствии правил отбора для неупругого рассеяния нейтронов, поэтому все колебательные переходы в принципе активны. Однако, их интенсивности зависят от поперечного сечения неупругого рассеяния нейтронов и амплитуд всех атомов, включенных в соответствующее колебание. Данные поперечные сечения являются характеристичными для каждого элемента и не зависят от их химического окружения. Метод является высокочувствительным по отношению к колебаниям, включающим в себя движение атомов водорода (но не дейтерия).

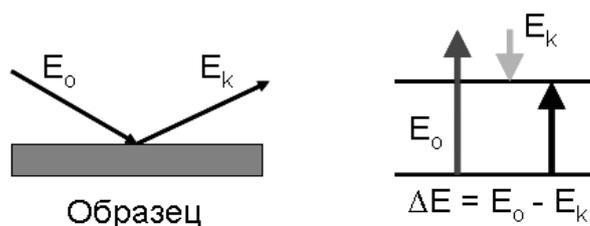


Рис. 52. Принципиальная схема метода INSS.

Рассеяние на водороде определяется суммой интенсивностей от отдельных атомов. Когда водород отсутствует, в рассеянии, как правило, доминируют когерентные вклады с участием движения пар атомов. В любом случае, методы *ab initio* могут быть проверены путем сравнения рассчитанных INS спектральных интенсивностей, а также частот колебаний молекул с зарегистрированными спектрами. В случаях, когда межмолекулярные взаимодействия, например, водородные связи, имеют большое значение, они должны быть включены в явном виде. Для детальных исследований поверхности систем с водородными связями используют селективное дейтерирование. На определенном уровне разрешения, эффекты межмолекулярных взаимодействий обнаруживаются даже для углеводов. Метод INSS используется для определения ориентаций и положений адсорбированных молекул, а также для охарактеризования сил, связывающих молекулу с поверхностью.

5.7. ИК-спектроскопическая эллипсометрия

ИК-спектроскопическая эллипсометрия (Infrared Spectroscopic Ellipsometry, **IRSE**) является чувствительным оптическим методом определения свойств поверхностей и тонких пленок. В случае, когда линейно поляризованный свет отражается при наклонном падении от поверхности, то отраженный свет является эллиптически поляризованным. Форма и ориентация эллипса зависят от угла падения, направления поляризации падающего света, и отражающих свойств поверхности. Поляризацию отраженного света можно измерить с помощью четвертьволновой пластины и анализатора. Направления четвертьволновой пластины и анализатора варьируют до того момента, когда свет перестает проходить через анализатор. Из этих направлений и известного направления поляризации падающего света вычисляются относительный фазовый сдвиг Δ и относительное изменение амплитуды Ψ , появившиеся при отражении света от поверхности (рис. 53).

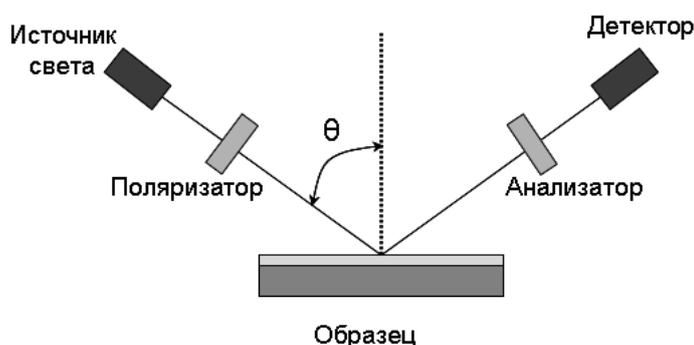


Рис. 53. Принципиальная схема ИК-спектроскопической эллипсометрии.

Для измерения тех изменений, которые происходят с состоянием поляризации света при отражении от образца, используют приборы, называемые эллипсометрами. Поскольку прибор измеряет изменения поляризации, вероятно, более подходящим названием было бы «поляриметр», однако, при появлении эллипсометра термин «поляриметр» уже использовался как название прибора для измерения удельного вращения оптически активных материалов. Так как общее состояние поляризации света, отраженного от поверхности, является эллиптическим, был выбран термин «эллипсометр». Если образец претерпевает изменения, например, меняется толщина тонкой пленки на поверхности, то свойства отражения также будут меняться. Количественное измерение изменений отражательных свойств позволяет определить фактическое изменение толщины пленки.

Метод IRSE может дать информацию о слоях с толщиной меньше, чем длина волны света, вплоть до одного атомного слоя. В зависимости от того, что уже известно об образце, данным методом можно исследовать спектр свойств, включая толщину слоя, морфологию, или химический состав.

5.8. Спектроскопия поверхностных электромагнитных волн

Метод спектроскопии поверхностных электромагнитных волн (surface electromagnetic wave spectroscopy, **SEWS**) дает возможность изучать процессы коррозии, перестройки поверхности, получать колебательные спектры адсорбированных молекул и определять оптические константы адсорбированных слоев и нанесенных тонких пленок, а также самих металлических поверхностей. Метод SEWS не требует использования сверхвысокого вакуума и может применяться в присутствии газообразных реагентов. Так же, как и эллипсометрия, метод SEWS используется для исследования монослойных и субмонослойных покрытий.

На рис. 54 приведена схема возбуждения поверхностных электромагнитных волн (ПЭВ) апертурным методом. Входная (зазор d_1) и выходная (зазор d_2) апертуры образованы с помощью лезвий, закрепленных над поверхностью образца. Сфокусированный луч лазера направляют в зазор d_1 под углом β к поверхности образца. При дифракции в зазоре d_1 объемное излучение преобразуется в ПЭВ и в дифрагированные лучи. Эффективность преобразования объемного излучения в ПЭВ зависит от угла β , зазора d_1 и материала подложки. Для каждого образца оптимальные β и d_1 подбираются экспериментально.

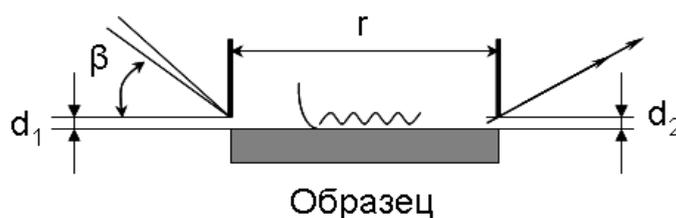


Рис. 54. Схема возбуждения поверхностных электромагнитных волн апертурным методом.

В методе SEWS амплитуда электромагнитного поля достигает своего максимума на поверхности и экспоненциально падает с увеличением расстояния до границы раздела фаз. Это позволяет использовать метод SEWS как чувствительный тест для диагностики состояния поверхности, обнаружения и исследования тонких пленок и переходных слоев на поверхности. Высокая чувствительность ПЭВ к свойствам приповерхностных слоев дает возможность использовать данный метод для решения проблем микроэлектроники, исследования процессов окисления металлов, исследования физической и химической адсорбции, изучения оптических свойств ультратонких пленок и создание новых биосенсоров.

Поверхностные электромагнитные волны возбуждаются на границе раздела фаз в случае, если действительные части диэлектрических проницаемостей граничащих сред имеют противоположные знаки. ПЭВ могут существовать на поверхности металлов вплоть до УФ-диапазона и на диэлектрической поверхности – в спектральном диапазоне остаточных лучей. ПЭВ являются не излучательными модами р-поляризации, и их волновые векторы больше волнового вектора света. Таким образом, для возбуждения ПЭВ на исследуемой поверхности, необходимо использовать дифракционный элемент (призму, дифракционную решетку, щель). Эти условия приводят к определенным требованиям к характеристикам источников излучения, используемых для возбуждения ПЭВ: излучение должно иметь достаточно высокую интенсивность и обеспечивать достаточно жесткую фокусировку. Лазер является совершенным источником

ИК-излучения для возбуждения ПЭВ. Коллимированное поляризованное лазерное излучение может быть легко сфокусировано в пятно малого размера и эффективно преобразовано в ПЭВ. Ранее для возбуждения ПЭВ в ИК-области спектра применяли CO и CO₂ лазеры с регулируемой частотой. Однако применение данных лазеров в ПЭВ-спектроскопии было сильно ограничено в связи с тем, что частота таких лазеров может регулироваться только в узком спектральном диапазоне. Впоследствии они были заменены лазерами на свободных электронах, способными производить высокоинтенсивное излучение, частота которого может быть настроена в более широком спектральном диапазоне (100 – 2000 см⁻¹).

5.9. ИК-спектроскопия с разрешением по времени

Метод ИК-спектроскопии с разрешением по времени (Time-Resolved Infrared Spectroscopy, **TRIR**) является развитием ИК-спектроскопического метода исследования во временной области от нескольких минут до фемтосекунд. Для каждого конкретного временного режима используется своя методика TRIR (рис. 55).

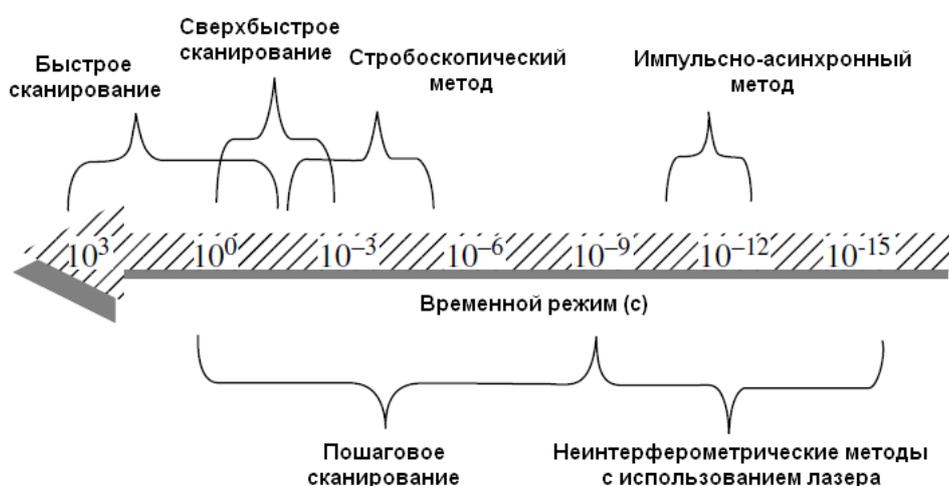


Рис. 55. Временная шкала методов TRIR.

В методе TRIR с режимом быстрого сканирования используется классический интерферометр Майкельсона. Скорость перемещения зеркала выбирается таким образом, чтобы на шкале времени динамических событий, каждое сканирование происходило мгновенно. Типичные скорости зеркала для стандартных приборов составляют от нескольких сотен до ~6 см/с, обеспечивая оптические скорости вдвое выше, чем эти значения. Максимальная частота сканирования составляет 70 Гц (15 мс на 1 скан), что позволяет наблюдать и охарактеризовать динамическое событие с периодом полупревращения в 500 мс.

Однако, многие химические и физические процессы, такие как реакции горения, спектроскопические эксперименты, неупругие деформации полимеров, происходят во временном масштабе менее 100 мс и не могут быть исследованы с помощью классической ИК-Фурье спектроскопии в режиме быстрого сканирования. В связи с этим, несмотря на технологические трудности, связанные с организацией сканирования с частотой более 25 Гц, необходимость в интерферометре сверхбыстрого сканирования стимулировала новые усилия в создании прибора для увеличения скорости получения спектров. Были предложены различные модификации интерферометра с использованием вместо поступательного движения зеркала вращательное движение. Многие из первоначальных конструкций представляли собой интерферометр, в котором оптическая схема допускает поворот только на малый угол, что приводит к возвратно-поступательному движению. Данная схема кодирования спектральных данных имеет те же механические ограничения, что и конструкция с поступательным движением зеркала. Более поздние конструкции используют полное вращение оптического элемента для создания оптической интерференции. Это дает возможность раскручивать зеркало с высокой угловой скоростью без негативных побочных эффектов возвратно-поступательного движения. Однако, поскольку вращающийся оптический элемент является плоской солевой пластиной светоделителя, максимальная скорость сканирования вне вакуумной камеры ограничена по причине сопротивления воздуха. Кроме того, быстро вращающиеся пластины сильно деформируются, и конструкция приборов все еще является неэффективной, так как только часть вращательного движения учитывает оптическую интерференцию.

Более быстрым режимом сканирования в TRIR-спектроскопии является стробоскопический режим. В отличие от быстрого и сверхбыстрого сканирования, стробоскопический метод сбора данных не записывает полную интерферограмму за один проход от зеркала интерферометра. Напротив, данные, собранные за один скан движущегося зеркала, охватывают множество разрешенных во времени интерферограмм, которые были получены при последовательных проходах через зеркало интерферометра. Восстановление индивидуальных интерферограмм, разделенных во времени, требует использования специальных методик. Стробоскопический метод является относительно недорогим способом проведения TRIR спектроскопических исследований с максимальным разрешением по времени в 1 мс. Для этого используется стандартный ИК-спектрометр, способный синхронизировать внешний источник возбуждения.

Остальные параметры метода контролируются с помощью программного обеспечения. Верхний предел разрешения по времени определяется максимально возможной скоростью движения зеркала. В настоящий момент существует большое многообразие различных марок и моделей спектрометров в зависимости от скорости движения зеркала. Многие коммерческие приборы обеспечивают широкий диапазон скоростей зеркала, начиная примерно от 0,03 и до 6 см/с. Менее дорогие модели могут позволить только ограниченное число вариантов с меньшим диапазоном скоростей.

Сверхбыстрое сканирование и стробоскопический метод расширяют возможности ИК-Фурье спектроскопии, давая возможность проводить относительно быстрые динамические измерения. Однако, рутинная ИК-Фурье спектроскопия непрерывного сканирования, в конечном счете, ограничивается анализом процессов, длительность которых составляет несколько сотен микросекунд. Это ограничение появляется в связи с тем, что временная зависимость динамического измерения переплетается со временем отклика образца. В сущности, регистрация интерферограммы с использованием источника незатухающих волн и ИК-прибора с постоянной скоростью перемещения зеркала всегда является функцией времени. В связи с этим, начиная с 1980х годов, возобновился интерес к спектроскопии в режиме пошагового сканирования для исследования субмикросекундных процессов. Новизна метода заключается в его способности отделить зависимость от времени ИК-измерения от зависимости от времени исследуемого динамического события. В методе пошагового сканирования замедление зеркала достигается путем дискретных прыжков, или шагов. В каждой точке замедления, «движущееся» зеркало фиксируется на период сбора данных. Получаемые с разрешением по времени данные могут быть записаны в каждой точке интерферограммы вслед за моментом возбуждения. При таком замедлении зеркала появляется возможность при необходимости добавлять многочисленные точки данных для достижения более высокого соотношения сигнал/шум. На каждой дискретной точке интерферограммы спектральное объединение эффективно отделяется от домена времени, т.е. нет временных Фурье частот, так что теоретически возможна любая степень разрешения по времени с любым соотношением сигнал/шум и любым спектральным разрешением. Динамическая ИК-Фурье спектроскопия с пошаговым сканированием имеет ряд преимуществ по сравнению методами, использующими непрерывное сканирование (сверхбыстрое сканирование и стробоскопический метод). В отличие от непрерывного сканирования, сбор данных путем пошагового сканирования ограничивается с точки зрения разрешения по времени, только скоростью и

чувствительностью имеющихся ИК-детекторов, усилителей, и цифровых преобразователей, а также временным профилем источника возбуждения.

Еще одним методом TRIR-спектроскопии является импульсно-асинхронный метод, обеспечивающий пикосекундное (10^{-12} - 10^{-9} с) разрешение по времени. В данном методе используется стандартный интерферометр быстрого сканирования. Оптический импульс создаёт неравновесное состояние в исследуемом образце, а затем в различные моменты времени измеряются спектральные характеристики, несущие информацию о ходе релаксации вещества в первоначальное состояние или фотопревращениях в нём. Суть метода заключается в том, что изменения во времени, происходящие с образцом, не связаны со сканированием и сбором данных спектрометром, т.о. являются асинхронными. Стоит также отметить, что стандартный асинхронный метод дает за один эксперимент один спектр с задержкой по времени. Получение сверхкоротких импульсов пико- и фемтосекундной (10^{-15} - 10^{-12} с) длительности позволило перейти к изучению динамической картины быстро протекающих процессов, таких как релаксация колебательного и электронного возбуждений, внутреннее движение молекул, элементарные стадии химических реакций, релаксация фотовозбуждённых электронов в полупроводниках, первичные стадии преобразования света в фотосинтезирующих и зрительных пигментах.

5.10. Двумерная ИК-спектроскопия

Для получения пространственной информации при исследовании комплексных систем, например, биомолекул, используют двумерную ИК-спектроскопию (Two-Dimensional IR Spectroscopy, **2D IR**) характеризующую взаимодействия между удаленными химическими функциональными группами. Метод 2D ИК-спектроскопии считается дополнительным к методу ЯМР-спектроскопии, где временное разрешение ограничивается миллисекундами, и рентгеноструктурному анализу с разрешением во времени. В связи с высоким временным разрешением, 2D ИК-спектроскопия позволяет исследовать механизмы процессов, в том числе геометрию переходного состояния, в пикосекундном диапазоне времени, недоступном для ЯМР-спектроскопии.

2D IR эксперимент проводят либо в частотной, либо во временной области. 2D IR в частотной области не отличается от обычной спектроскопии накачки-зондирования (pump-probe spectroscopy) и проводится сканированием узкополосных частот лазера накачки и записи кратковременных спектров с широкополосным импульсом зонда при определенной задержке во времени. Эксперимент в варианте временной области (эхо-спектроскопия) по последовательности импульсов подобен корреляционной

спектроскопии (COSY) или спектроскопии ядерного эффекта Оверхаузера (NOESY) в ЯМР-экспериментах: устанавливается колебательная когерентность, затем она прерывается, и индуцированный спад свободной индукции (FID) разрешается в течение долгого времени. Такая релаксация происходит значительно быстрее, чем в ЯМР-спектроскопии и обеспечивает временное разрешение в несколько десятков пикосекунд. Затем, по аналогии с ЯМР-спектроскопией, Фурье-преобразование сигнала FID дает двумерный ИК-спектр. При сравнении измерений с импульсом накачки и без него в 2D ИК-спектре выявляются две основные особенности. Пары диагональных элементов разрешаются, что происходит из-за переходов возбужденных осцилляторов. Эти сигналы отражают поглощение из возбужденного состояния (положительный сигнал) и индуцированное излучение (отрицательный сигнал). Кроме того, поглощение из основного состояния при зондирующем импульсе после уменьшения заселенности уровней от импульса накачки вносит вклад в отрицательный сигнал. Пара сигналов разделена по частоте по причине ангармонизма (рис. 56). Второй важной особенностью является наличие недиагональных кросс-пиков, которые вызваны негармонической связью между различными осцилляторами. Они несут ценную информацию о структуре системы.

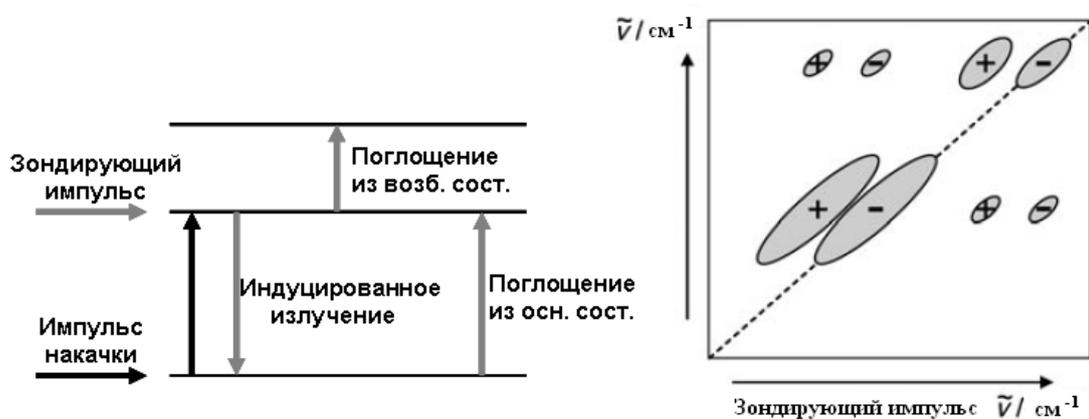


Рис. 56. Схематическое представление 2D ИК-спектра.

Показаны отрицательные сигналы от индуцированного излучения и поглощения из основного состояния и положительные сигналы от поглощения в возбужденном состоянии. Дополнительные недиагональные кросс-пики выявляют колебательные связи между осцилляторами и, следовательно, содержат информацию о 3D-структуре.

Список литературы к разделу 5.9

1. A. Davydov, Molecular spectroscopy of oxide catalyst surfaces, Chichester: Wiley, 2003.
2. J.W. Niemantsverdriet, Spectroscopy in catalysis, VCH: Weinheim, 1993.
3. M.L. McKelvy, T.R. Britt, B.L. Davis, J.K. Gillie, F.B. Graves, L.A. Lentz, Anal. Chem. 70 (1998) 119R.

Заключение

В заключение сопоставим между собой все используемые в катализе методики оптической спектроскопии, включая ИК-Фурье спектроскопию. Выбор параметров сравнения целесообразно сделать на основании задач, стоящих перед катализом, и прежде всего, перед гетерогенным катализом. Задачи эти следующие:

- определение химического и фазового состава;
- определение количества, качества и структуры поверхностных центров;
- изучение форм адсорбции адсорбированных молекул и состояния активных центров;
- изучение механизма каталитических реакций и состояния активных центров в условиях *in situ*.

При этом следует использовать оценки скорости регистрации одного спектра, точность и надежность количественной информации, уровень чувствительности, возможность проводить исследования в условиях *in situ*, сложность оборудования и его цену.

Сопоставление удобно представить в виде 4 таблиц, соответствующих четырем перечисленным выше задачам.

Таблица 1. Определение химического и фазового состава.

Метод	Скорость регистрации спектра	Надежность количественной информации	Уровень чувствительности	Возможность исследований <i>in situ</i>	Сложность оборудования	Цена* оборудования
ИКС Фурье	1 мин	высокая	5%	есть	Высокая	30 000\$
ИКС ДО	1мин	низкая	1%	есть	Низкая	35 000\$
Раман	10 мин	низкая	Зависит от образца	есть	Низкая	60 000\$
УФ-Вид	2 мин	высокая	0.01%	есть	Низкая	25 000\$
УФ-Вид ДО	2 мин	низкая	0.001	есть	Низкая	30 000\$

- Уровень цен на 2008-2011 годы.

Таблица 2. Определение количества, качества и структуры поверхностных центров.

Метод	Скорость регистрации спектра	Надежность количественной информации	Уровень чувствительности	Возможность исследований <i>in situ</i>	Сложность оборудования	Цена* оборудования
ИКС Фурье	1 мин	высокая	0.1 мкмоль/г	есть	Высокая	30 000\$
ИКС ДО	1мин	низкая	0,01 мкмоль/г	есть	Высокая	35 000\$
Раман	10 мин	низкая	<10 мкмоль/г	есть	Высокая	60 000\$
УФ-Вид	Не используется					
УФ-Вид ДО	2 мин	низкая	0.001 мкмоль/г	есть	Низкая	30 000\$

Таблица 3. Изучение форм адсорбции адсорбированных молекул и состояния активных центров

Метод	Скорость регистрации спектра	Надежность количественной информации	Уровень чувствительности	Возможность исследований in situ	Сложность оборудования	Цена* оборудования
ИКС Фурье	1 мин	высокая	0.1 мкмоль/г	есть	Высокая	30 000\$
ИКС ДО	1 мин	низкая	0,01 мкмоль/г	есть	Высокая	35 000\$
Раман	10 мин	низкая	<10 мкмоль/г	есть	Высокая	60 000\$
УФ-Вид	Не используется					
УФ-Вид ДО	2 мин	низкая	0.001 мкмоль/г	есть	Низкая	30 000\$
Люминесценция	В литературе нет примеров использования					

Таблица 4. Изучение механизма каталитических реакций и состояния активных центров в условиях in situ.

Метод	Скорость регистрации спектра	Надежность количественной информации	Уровень чувствительности	Возможность исследований in situ	Сложность оборудования	Цена* оборудования
ИКС Фурье	0.015 с	высокая	1 мкмоль/г	есть	Высокая	100000\$
ИКС ДО	0.3 с	низкая	1 мкмоль/г	есть	Высокая	105000\$
Раман	10 мин	низкая	<10 мкмоль/г	есть	Высокая	60000\$
УФ-Вид	Не используется					
УФ-Вид ДО	2 мин (при контроле на фиксированной длине волны можно снять кинетику процесса, протекающего за 1 с)	низкая	0.001 мкмоль/г	есть	Низкая	30000\$
Люминесценция	В литературе нет примеров использования					

Из приведенных таблиц ясно видно, что по соотношению качества получаемой информации / стоимость оборудования ИК-Фурье спектроскопия, включая вариант диффузного отражения, является самой предпочтительной, что и отражается на частоте ее использования. Второе место в этом ряду занимает УФ-Вид спектроскопия, которую используют реже, чем она заслуживает, что, вероятно, обусловлено историческим периодом в 60-х-70-х годах, когда этот метод использовался некорректно и с его использованием в литературе был получен ряд ошибочных выводов.

Остальные методы в настоящее время только начали активно применяться и поэтому могут использоваться для решения только очень специальных задач, окупающих сложность эксплуатации и высокую стоимость оборудования.

Учебное издание

Паукштис Евгений Александрович и др.

Оптическая спектроскопия
в адсорбции и катализе

Часть 2

Спектроскопия в УФ и Видимом диапазонах.
Новые методики колебательной спектроскопии
для изучения поверхности

Под редакцией Е.А. Паукштиса

Подписано в печать 06.07.2012
Печ. л. 12,5

Формат 60x84/8
Заказ № 72

Гарнитура Calibri
Тираж 100 экз.

Отпечатано на полиграфическом участке издательского отдела Института катализа СО РАН
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5

<http://catalysis.ru>